

541,996

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/069923 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 33/12, 5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).  
C08F 220/14, C09K 3/10, C09J 157/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000356 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中川 佳樹 (NAKA-GAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 長谷川 伸洋 (HASEGAWA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 清水 康雄 (SHIMIZU, Yasuo) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 番 8 号鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内 Hyogo (JP). 岡井 次郎 (OKAI, Jiro) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 藤田 直 (FUJITA, Nao) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 19 日 (19.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-013077 2003 年 1 月 22 日 (22.01.2003) JP  
特願2003-013076 2003 年 1 月 22 日 (22.01.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: POLYMER AND CURABLE COMPOSITIONS IMPROVED IN STORAGE STABILITY

(54) 発明の名称: 重合体及び貯蔵安定性が改善された硬化性組成物

(57) Abstract: Current compositions which comprise vinyl polymers having crosslinking silyl groups often suffer from retarded curing after the storage. A curable composition comprising as the essential component a vinyl polymer (I) which has at least one crosslinking silyl group at the end and comprises essential constituent units derived from a monomer having a methyl ester group; sealing compounds, liquid gaskets, and adhesives, made by using the curable composition; a polymer which has at least one crosslinking functional group at the end and a backbone chain made of a vinyl polymer, characterized in that methyl acrylate accounts for 2 to 80 wt% of the monomers constituting the backbone chain; and curable compositions improved in storage stability, which comprise as the essential components the following two components: (a) a vinyl polymer having at least one crosslinking silyl group and (b) a compound having a methyl ester group except the polymer (a).

(57) 要約:

架橋性シリル基を有するビニル系重合体の組成物では、その貯蔵後に硬化が遅延することがある。(I) 架橋性シリル基を少なくとも 1 個末端に有し、メチルエステル基を含有するモノマーを必須な構成単位とするビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物。この硬化性組成物を用いたシーリング材、液状ガスケット、及び接着剤。少なくとも 1 個の架橋性官能基を末端に有し、主鎖がビニル系重合体であり、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で 2 ~ 80 % のモノマーがアクリル酸メチルであることを特徴とする重合体。以下の 2 成分:

(a) 架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体、

(b) メチルエステル基を有する (a) 以外の化合物を必須成分とする貯蔵安定性が改善された硬化性組成物。

WO 2004/069923 A1



業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 玉井 仁 (TAMAI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 番 8 号 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内 Hyogo (JP). 矢野 理子 (YANO, Ayako) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 番 8 号 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内 Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

### 重合体及び貯蔵安定性が改善された硬化性組成物

#### 技術分野

5       本発明は、例えばシーリング材、ガスケット、接着剤等に適用可能な硬化性組成物、及び架橋性官能基を有する重合体に関する。

      また本発明は、末端に架橋性シリル基を有し、特定のモノマーを構成単位とするビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物、この重合体の用途、末端に架橋性官能基を有し、特定のモノマーを特定の量含有する重合体、及び  
10       末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体とメチルエステル基を有する化合物必須成分とする硬化性組成物に関する。

#### 背景技術

      末端に官能基を有する硬化性組成物としては例えば主鎖がポリシロキサン  
15       系、ポリオキシプロピレン系、ポリイソブチレン系である末端に架橋性シリル基を有する湿分硬化型液状重合体が既に知られている。しかし、これらを用いた硬化性組成物にも、改善すべき点がある。ポリシロキサン系は耐候性、耐熱性、耐寒性、可撓性等に優れるものの低分子成分のブリードによる汚染性や塗装性に問題点を残している。ポリオキシプロピレン系は可撓性や塗装  
20       性、耐汚染性に優れる一方、耐候性が十分でない場合がある。ポリイソブチレン系は耐候性、耐透湿性に特徴を有するものの、比較的粘度が高くハンドリングが困難な場合があり、また、1 液化するためには若干工夫を要する。

      末端にアルケニル基を有する重合体も硬化性組成物として利用される。ヒドロシリル基を有する化合物を硬化剤として用いることにより耐熱性や耐久  
25       性、深部硬化性に優れた硬化物を与えることが知られている。このような、アルケニル基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、種々のものが知られており、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメ

チレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラク톤等のポリエステル系重合体、ポリジメチルシロキサン等のシリコーン系重合体等が例示される。

これらの重合体を用いた硬化性組成物にも、改善すべき点がある。例えば、ポリエーテル系硬化物では、用途によっては耐熱性や耐候性が不十分な場合がある。ポリブタジエンやポリイソブレン等の炭化水素系硬化物では、主鎖中に残った内部二重結合のために、用途によっては若干耐熱性や耐候性が不足することがある。内部二重結合を持たないポリイソブチレン系硬化物では耐候性は優れているものの、比較的粘度が高くハンドリングが困難な場合がある。ポリエステル系の硬化物も、用途によっては耐候性が不足することがある。シリコーン系硬化物は耐候性、耐熱性、耐寒性、作業性の点で非常に優れているものの、塗料付着性や汚染性などに問題を残している。

従来、成形用のアクリルゴム組成物には活性塩素基とかエポキシ基を導入したアクリル系ゴム重合体が用いられ、耐熱性、耐油性の良い成形品が得られていたが、さらに耐熱性を向上したいというニーズに対処するため、ビニル基含有有機けい素基を導入する技術が提案された（特開昭61-127711号、特公平2-1859号各公報参照）。しかし、これらの方法ではケイ素基は末端には導入されないために、その硬化物は、伸び等のゴム物性が不十分である。

この問題を解決するために、末端に官能基を有する（メタ）アクリル系重合体が開発されてきた。特にリビングラジカル重合を利用して合成された重合体は、分子量や分子量分布を任意に制御でき、末端にも定量的に官能基の導入が可能であり、その結果、耐候性、耐熱性、耐油性等に優れ、良好な機械物性を有する硬化性組成物に利用できる。

末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に関する例としては、特許文

献 1 に記載したものがあある。しかし、これらでは、本発明で示される、末端に架橋性シリル基を有し且つメチルエステル基を有するモノマーを必須な構成単位とするビニル系重合体の硬化性組成物については言及されていない。また、貯蔵後の硬化遅延の改善についてその解決策を示したものはない。

5     アクリル酸メチルやメタクリル酸メチルをモノマーとして使用し、末端に官能基を有する（メタ）アクリル系重合体の例としては、特許文献 2 に記載したものがあある。しかし、これらの例では、末端が水酸基に限定されていたり、アクリル酸メチルやメタクリル酸メチルの使用量が本発明で示された適切な量でなかったりする。

10     本発明と同様の加水分解性シリル基末端官能基を有するポリマーを用いた硬化性組成物の硬化遅延を抑制する技術に関する発明としては、特許文献 3 に記載したものがあある。しかし、この特許では、ポリマーの主鎖がポリエーテル系で構成要素が全く異なる。

また、末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物に関する例としては、特許文献 4 に記載したものがあある。しかし、これらでは、本発明で示される、メチルエステル基を有する化合物を必須な構成単位とすることについては言及されていない。また、貯蔵後の硬化遅延の改善についてその解決策を示したものはない。

〔特許文献 1〕

20     特開平 1 1 - 2 0 1 1 0 7 号公報、特開平 1 1 - 8 0 5 7 1 号公報、特開平 1 1 - 1 1 6 7 6 3 号公報、特開 2 0 0 0 - 3 8 4 0 4 号公報、特開 2 0 0 0 - 4 4 6 2 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 7 2 8 1 5 号公報、特開 2 0 0 0 - 7 2 8 1 6 号公報

〔特許文献 2〕

25     特開平 9 - 2 7 2 7 1 4 号公報（第 1 6 ～ 2 1 頁）、特開平 9 - 2 7 2 7 1 5 号公報（第 9 ～ 1 0 頁）、特開平 1 1 - 8 0 2 5 0 号公報（第 1 6 ～ 2 0 頁）、特開平 1 1 - 5 8 1 5 号公報（第 1 8 ～ 1 9 頁）、特開平 1 1 - 8 0

570号公報（第13～17頁）、特開平11-116617号公報（第16～29頁）

〔特許文献3〕

特開平5-339490号公報

5 〔特許文献4〕

特開平9-272714号公報、特開平9-272715号公報、特開平11-043512号公報、特開平11-80249号公報、特開平11-80250号公報、特開平11-5815号公報、特開平11-80571号公報、特開平11-100433号公報、特開平11-116763号公報、

10 特開平11-130931号公報、特開平11-116617号公報、特開2000-44626号公報、特開2000-128924号公報、特開2000-191728号公報、特開平12-86998号公報、特開平12-86999号公報、特開平12-143853号公報、特開平12-191912号公報、特開2000-186126号公報、特開2000-119527号公報、  
15 特開2000-154205号公報、特開2000-129199号公報、特開2000-178456号公報、特開2001-11319号公報、特開2001-271055号公報、特開2001-329065号公報、特開2001-303023号公報、特開2001-329025号公報、特開2001-279108号公報

20

架橋性シリル基を有する縮合型硬化性組成物では、貯蔵中の劣化により硬化速度が低下して施工が難しくなる問題（すなわち硬化が遅延する問題）がしばしば生じる。特に、（メタ）アクリル系重合体を成分とする場合にはこれが顕著な傾向がある。また、末端に架橋性官能基を有するビニル系重合体  
25 は、上述のように良好な機械物性を有する硬化性組成物を与えるが、より強度や伸びの優れた硬化物を与え得る重合体が求められている。

本発明の目的は、貯蔵後の硬化性および／または硬化後の硬化物の機械特性

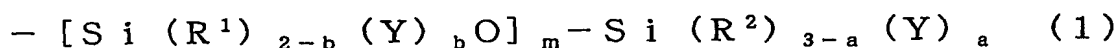
が改善された、架橋性シリル基を末端に有する硬化性組成物を提供することである。

また、本発明の目的は、架橋性官能基を末端に有し、貯蔵後の硬化性および／または硬化後の硬化物の機械特性が改善された硬化性組成物を与え得る重合体を提供することである。

## 発明の開示

発明者らは、鋭意検討の結果、メチルエステル基を有する重合体が上記の課題を解決できることを見出し、下記の発明に到達した。

- 10 本発明の第一は、(I)一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個末端に有し、メチルエステル基を含有するモノマーを必須な構成単位とするビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物である。



- {式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  ( $\text{R}'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}'$ は同一であっていてもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であっていてもよく、異なってもよい。 $\text{Y}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{Y}$ が2個以上存在するときそれらは同一であっていてもよく、異なってもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

- 本発明の第一では、成分(I)のビニル系重合体は、(メタ)アクリル系重合体であることが好ましい。(メタ)アクリル系重合体とは、重合体の構成単位の30重量%以上が、(メタ)アクリル系モノマーである重合体をいう。成分(I)のビニル系重合体を構成するメチルエステル基を含有するモノマ

一は、好ましくは、アクリル酸メチル、あるいは、メタクリル酸メチルであり、より好ましくは、アクリル酸メチルである。

成分（I）のビニル系重合体は、好ましくは23℃で液状である。

- 成分（I）のビニル系重合体は、好ましくは、リビングラジカル重合により  
5 合成されたものであり、更に好ましくは、原子移動ラジカル重合により合成されたものである。

成分（I）のビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、好ましくは、1.8未満である。

- 10 本発明の第一の硬化性組成物は、好ましくは、一液硬化性組成物である。

本発明の第一の硬化性組成物は、（I I）縮合硬化触媒を含有することが好ましい。また、縮合硬化触媒としては錫系硬化触媒が好ましい。

- 本発明の第一の硬化性組成物は、（I I I）アミン化合物を含有することが好ましい。また、アミン化合物のアミノ基は一級アミンであることが好ま  
15 しく、アミン化合物がシランカップリング剤であることがさらに好ましい。

本発明の第一の硬化性組成物の好ましい形態の一つとして、一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体を含有するものがある。

- 20 本発明の第二は、本発明の第一の硬化性組成物を用いたシーリング材、液状ガスケット、接着剤である。

- 本発明の第三は、少なくとも1個の架橋性官能基を末端に有し、主鎖がビニル系重合体であり、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で2～80%のモノマーがアクリル酸メチルであることを特徴とする重合体である。好ましくは、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で5～50%のモノマーがア  
25 リル酸メチルであり、更に好ましくは、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で5～20%のモノマーがアクリル酸メチルである。

また本発明の第三のもう一つの実施態様は、少なくとも1個の架橋性官能



基を末端に有し、主鎖がビニル系重合体であり、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で2～50%のモノマーがメタクリル酸メチルであることを特徴とする重合体である。好ましくは、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で2～20%のモノマーがメタクリル酸メチルである。

- 5 好ましくは、上述の重合体の主鎖のビニル系重合体が（メタ）アクリル系重合体である。（メタ）アクリル系重合体とは、重合体の構成単位の30重量%以上が、（メタ）アクリル系モノマーである重合体をいう。

- 本発明の第三においては、上述の重合体の主鎖が、リビングラジカル重合により合成された重合体であることが好ましく、更には、原子移動ラジカル  
10 重合により合成された重合体であることが好ましい。

本発明の第三においては、上述の重合体の架橋性官能基が一般式（1）で示される架橋性シリル基、アルケニル基、（メタ）アクリロイル基、又は水酸基であることが好ましい。

- 本発明の第四は、本発明の第三の発明の重合体を必須成分とする硬化性組成物である。  
15 成物である。

本発明の第五は、

（I）上記一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有する  
ビニル系重合体

- （II）メチルエステル基を有する（I）以外の化合物  
20 を必須成分とする貯蔵安定性が改善された硬化性組成物である。

- 本発明の第五では、成分（I）のビニル系重合体は、（メタ）アクリル系重合体であることが好ましく、アクリル酸エステル系重合体であることがより好ましい。（メタ）アクリル系重合体とは、重合体の構成単位の30重量%以上が、（メタ）アクリル系モノマーである重合体をいう。また一般式  
25 （1）で示される架橋性シリル基は、ビニル系重合体の末端にあることが好ましい。

成分（I）のビニル系重合体は、好ましくは23℃で液状である。

成分（I）のビニル系重合体は、好ましくは、リビングラジカル重合により合成されたものであり、更に好ましくは、原子移動ラジカル重合により合成されたものである。

成分（I）のビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで  
5 測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、好ましくは、1.8未満である。

本発明の硬化性組成物は、好ましくは、一液硬化性組成物である。

本発明の第五の（I I）メチルエステル基を有する（I）以外の化合物のメチルエステル基の $\alpha$ 位の炭素原子は、一級あるいは二級であることが好ましい。  
10 しい。また、（I I）メチルエステル基を有する（I）以外の化合物は、ジカルボン酸のジメチルエステルであることが好ましい。

本発明の第五の（I I）メチルエステル基を有する（I）以外の化合物は、マロン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、  
15 吉草酸メチル、カプリル酸メチル、カプリン酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、リシノール酸メチル、及びヤシ脂肪酸メチルからなる群より選ばれるものであることが好ましい。

本発明の第五の（I I）メチルエステル基を有する（I）以外の化合物は、  
20 メチルエステル基を有するモノマーを構成単位として含む重合体であることが好ましい。

本発明の第五のメチルエステル基を有するモノマーは、アクリル酸メチルであることが好ましい。

本発明の第五では、メチルエステル基を有する化合物がメチルエステル基  
25 を有するモノマーを構成成分として含む共重合体であり、メチルエステル基を有するモノマー以外のモノマーが有するエステル基の内、そのエステル基のアルコキシ基が一級かつ炭素数5以上であるエステル基が、メチルエステ

ル基に対してモル比で80%以下であることが好ましい。

本発明の第五では、メチルエステル基を有する化合物がメチルエステル基を有するモノマーを構成成分として含む共重合体であり、メチルエステル基を有するモノマー以外のモノマーが有するエステル基の内、そのエステル基  
5 のアルコキシ基が一級かつ炭素数2～4であるエステル基が、メチルエステル基に対してモル比で400%以下であることが好ましい。

本発明の第五の硬化性組成物は、必須成分として（III）縮合硬化触媒を含有することが好ましい。また、縮合硬化触媒としては、錫系硬化触媒が好ましい。

10 本発明の第五の硬化性組成物は、（IV）アミン化合物を含有することが好ましい。また、アミン化合物のアミノ基は一級アミンであることが好ましく、アミン化合物がシランカップリング剤であることがさらに好ましい。  
本発明の第五の硬化性組成物の好ましい形態の一つとして、一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体を含  
15 有するものがある。

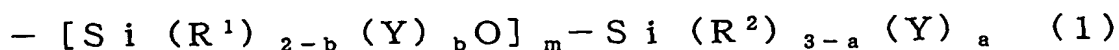
本発明の第六は、本発明の第五の硬化性組成物を用いたシーリング材、液状ガスケット、接着剤である。

本発明の第七は、メチルエステル基を有する化合物を含有することを特徴とする、（I）上記一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1  
20 個有するビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物である。

## 発明を実施するための最良の形態

### <<第一の発明>>

本発明の第一は、（I）一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1個末端に有し、メチルエステル基を含有するモノマーを必須な構成単位とするビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物である。



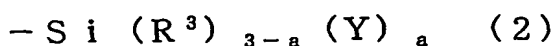
{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$  ( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$ または $R^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

### <成分(I)について>

#### 一般式(1)で示される架橋性シリル基

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメード基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $a$ と全ての $b$ の合計を示す $a + mb$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(2)



(式中、 $R^3$ 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

#### 架橋性官能基の数

- ビニル系重合体の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均してビニル系重合体1分子当たり1個以上、  
5 好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

#### 架橋性官能基の位置

- 本発明の硬化性組成物を硬化させてなる成形体にゴム的な性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくと  
10 れるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基が分子鎖末端に有するものである。

#### メチルエステル基を含有するモノマー

- メチルエステル基を含有するモノマーとしては特に限定されないが、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、メチルエステル  
15 置換スチレン等が挙げられる。重合のしやすさ、及び、硬化遅延抑制効果の高さから、アクリル酸メチルとメタクリル酸メチルが好ましく、特に、アクリル酸メチルが好ましい。

- これらのメチルエステル基を有するモノマーの他のモノマーに対する比率は限定されない。本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を向上させるためには、  
20 多くのメチルエステル基を有するモノマーが重合されている方が好ましいが、一般にメチルエステル基を有するモノマーの重合体は、他の炭素数の多いエステル基を有するモノマーの重合体に比べてガラス転移温度が高く、そのために、液状樹脂とした場合の粘度が高くなったり、低温特性が悪化したりする場合があるので、目的の特性に応じた適度なバランスがとれていることが  
25 好ましい。このバランスについては、本発明の第三の項で後述する。

#### ビニル系重合体を構成するビニル系モノマー

ビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては生成物の物性等から、(メタ)アクリル酸アルキル又は/及び(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルを主成分とすることが好ましい。

- (メタ)アクリル酸アルキルとしては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル(メタ)アクリル酸ステアシル等が例示されるが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルが特に好ましい。
- (メタ)アクリル酸アルコキシアルキルとしては(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル等が例示されるが、アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチルが特に好ましい。

- 物性調整のために(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルの他に以下に示すビニル系モノマーを共重合してもよい。
- 共重合してもよいビニル系モノマーとしては(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロ

- メチルエチル、（メタ）アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、（メ  
タ）アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、  
（メタ）アクリル酸 2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフル  
オロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）ア  
5 クリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、（メ  
タ）アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸 2-  
パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデ  
シルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、  
 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の  
10 スチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フ  
ッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、  
ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン  
酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステ  
ル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；  
15 マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、  
ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマ  
レイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマ  
レイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリ  
ル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミ  
20 ド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、  
ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；  
エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジ  
エン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が  
挙げられる。
- 25 ビニル系重合体の主たる構成単位である（メタ）アクリル酸アルキル又は  
／及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルの組成比を変えることで耐油、  
耐熱、耐寒性等の特性を調整することができる。

例えば、ゴム弾性、耐油性、耐熱性、耐寒性、表面タック性および表面汚染性のバランスが良い硬化物を得るためには、アクリル酸アルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で60%以上80%以下かつ、アクリル酸アルコキシアルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上40%以下であるビニル系重合体が好ましい。この場合においてアクリル酸エチルが全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で30%以上50%以下かつアクリル酸ブチルが全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上40%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルが全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上40%以下のビニル系重合体がバランスがよい。アクリル酸エチルが重量比で50%以上80%以下かつアクリル酸ブチルが重量比で0%以上20%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルが重量比で20%以上40%以下では、更に耐油性に優れ、アクリル酸エチルが重量比で0%以上30%以下かつアクリル酸ブチルが重量比で40%以上80%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルが重量比で20%以上40%以下では更に耐寒性に優れている。

また、耐油、耐寒性を特に重視する場合には、アクリル酸アルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上60%以下かつ、アクリル酸アルコキシアルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で40%以上80%以下であるビニル系重合体が好ましい。この場合において、アクリル酸エチル及びアクリル酸ブチルの総量がビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上60%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で40%以上80%以下のものが耐油性および耐寒性がより優れており好ましい。アクリル酸エチルがビニル系重合体を構成する重量比で10%以上30%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体を構成する重量比で10%



以上30%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する重量比で40%以上80%以下では、耐油性、耐寒性が優れる。アクリル酸エチルがビニル系重合体を構成する重量比で0%以上10%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体を構成する重量比で30%以上60%以下

5    かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する重量比で40%以上80%以下では、特に耐寒性に優れる。アクリル酸エチルが重量比で30%以上60%以下かつアクリル酸ブチルが重量比で0%以上10%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルが重量比で40%以上80%以下では耐油性、耐寒性に優れている。

- 10    また、耐油、耐熱性を特に重視する場合には、アクリル酸アルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で80%以上100%以下かつ、アクリル酸アルコキシアルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上20%以下であるビニル系重合体が好ましい。この場合においてアクリル酸エチルがビニル
- 15    系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で40%以上60%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で40%以上60%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で1%以上20%以下では、耐油性、耐熱性に優れかつゴム弾性にも優れている。アクリル酸エチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノ
- 20    マーの総量に対して重量比で60%以上100%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上40%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上20%以下では耐油性、耐熱性に優れかつ表面タック性および表面汚染性にも優れている。
- 25    アクリル酸エチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上40%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体

を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で60%以上100%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上20%以下では耐油性、耐熱性に優れかつゴム弾性にも優れている。

#### 5 ビニル系重合体の分子量、分子量分布

上記ビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は特に限定されないが、通常は1.8以下であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、ポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

上記ビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～1,000,000の範囲が好ましく、1000～100,000がさらに好ましい。

#### ビニル系重合体の重合方法

本発明における、ビニル系重合体の重合法は、限定はされないが、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。以下にこれらについて説明する。

#### 20 「制御ラジカル重合」

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

25 「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないの、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使

う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い ( $M_w/M_n$  が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、  
5 マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）などがあげられる。

- 10 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有  
15 するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）  
20 ence）1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。
- 25 本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、

後に説明するビニル系重合体の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

以下に、リビングラジカル重合について説明する。

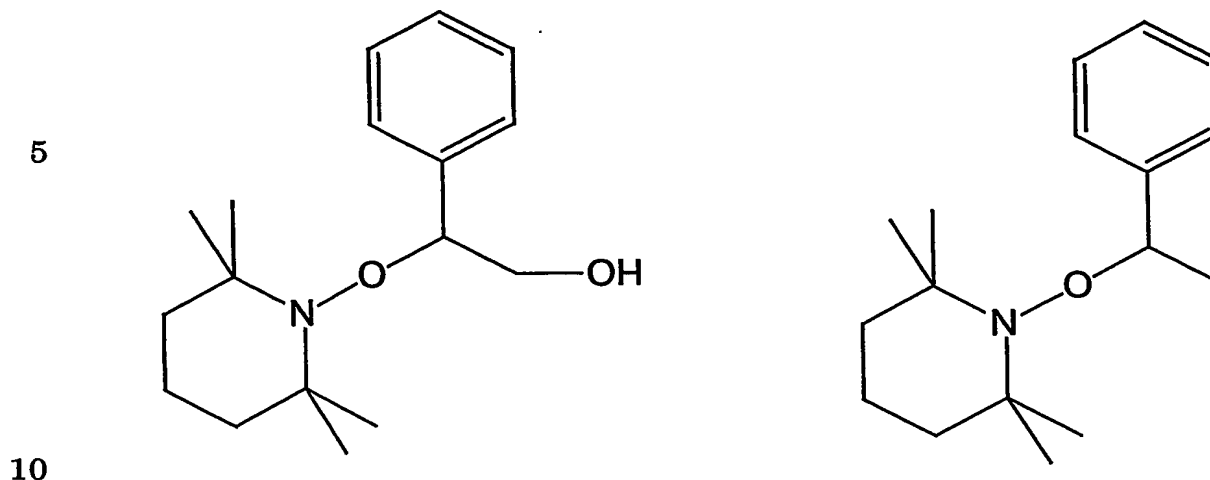
そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（ $=N-O\cdot$ ）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-tert-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラ

ジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤 1 モルに対し、ラジカル開始剤 0.1 ~ 10 モルが適当である。

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシペンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を

15 有する重合体を得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

続いて、本発明において好ましい「原子移動ラジカル重合」について説明する。

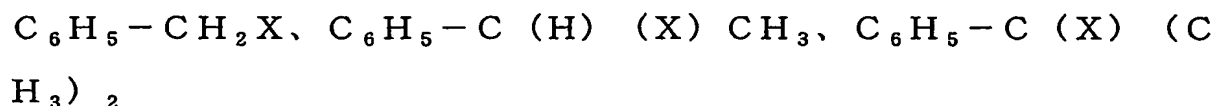
20

本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、 $\text{Cu(I)}$ を触媒として用いた時の $\text{Cu(II)}$ に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である (Macromolecules 1999, 32, 2872 参照)。

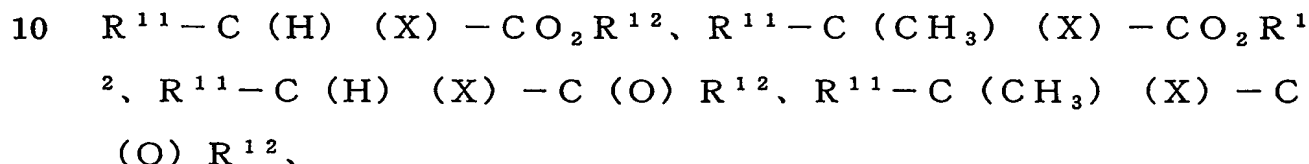
25

原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$  位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

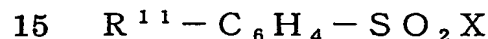
5 具体的に例示するならば、



（ただし、上の化学式中、 $\text{C}_6\text{H}_5$  はフェニル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素）



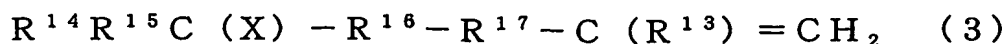
（式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素）



（上記の各式において、 $\text{R}^{11}$  は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素）  
等が挙げられる。

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

25 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式 (3) に示す構造を有するものが例示される。



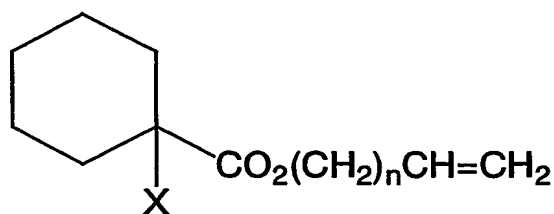


(式中、 $R^{13}$ は水素、またはメチル基、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 $R^{16}$ は、 $-C(O)O-$  (エステル基)、 $-C(O)-$  (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 $R^{17}$ は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 $R^{14}$ と $R^{15}$ は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

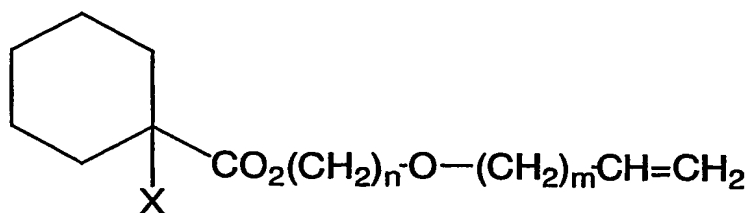
一般式(3)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 $n$ は0～20の整数)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、



5

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p-  
 10  $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p-  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}$   
 15  $_2$ 、o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p-  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

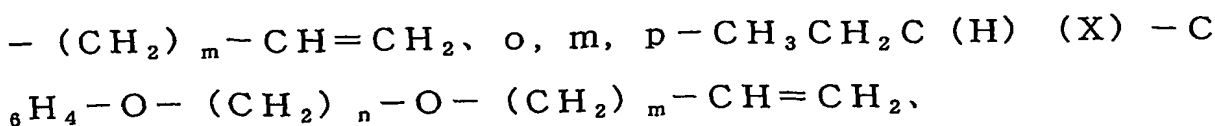
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m,  
 20 p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o,  
 m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{C}$   
 $\text{H}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数、

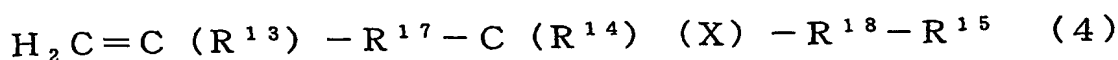
25

数)  
 o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p-  
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}$



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

- 5 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(4)で示される化合物が挙げられる。



(式中、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、Xは上記に同じ、 $\text{R}^{18}$ は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $\text{o}-$ ,

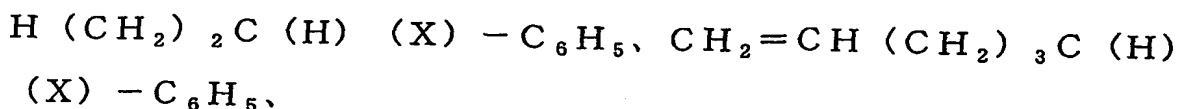
- 10  $\text{m}-$ ,  $\text{p}-$ フェニレン基を表す)

$\text{R}^{17}$ は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されて

- 15 いるので、 $\text{R}^{18}$ として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 $\text{R}^{17}$ が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 $\text{R}^{18}$ としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、

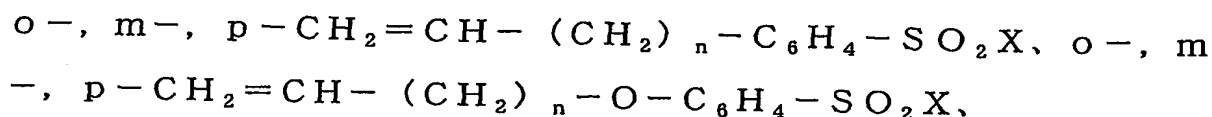
- 20  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}$
- 25  $\text{O}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}$



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

5 等を挙げることができる。

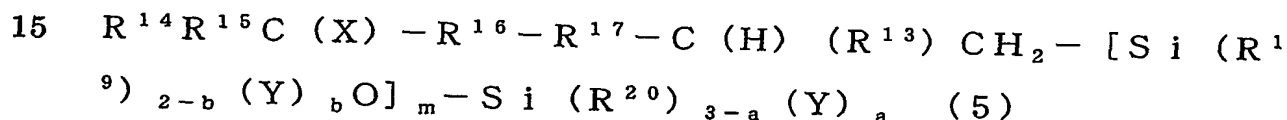
アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、



10 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

等である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(5)に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、Xは上記に同じ、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ ( $\text{R}'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であつて、3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^{19}$ または $\text{R}^{20}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(5)の化合物を具体的に例示するならば、

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

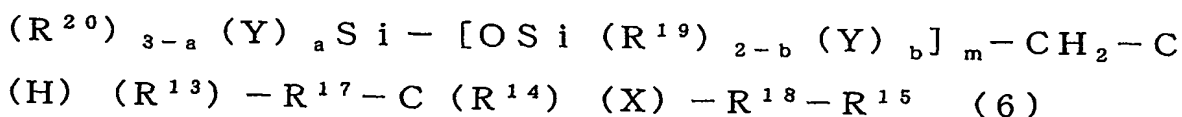
$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、  
 $o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、

$$\begin{aligned}
 & 4 - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{ o, m, p} - \text{XCH}_2 \\
 & - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{ o, m, p} - \text{CH}_3\text{C} (\text{H}) \\
 & (\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{ o, m, p} - \text{CH}_3\text{C} \\
 & \text{H}_2\text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{ o, m,} \\
 & \text{p} - \text{XCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{ o, m, p} - \text{CH}_3\text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \\
 & (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{ o, m, p} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3,
 \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

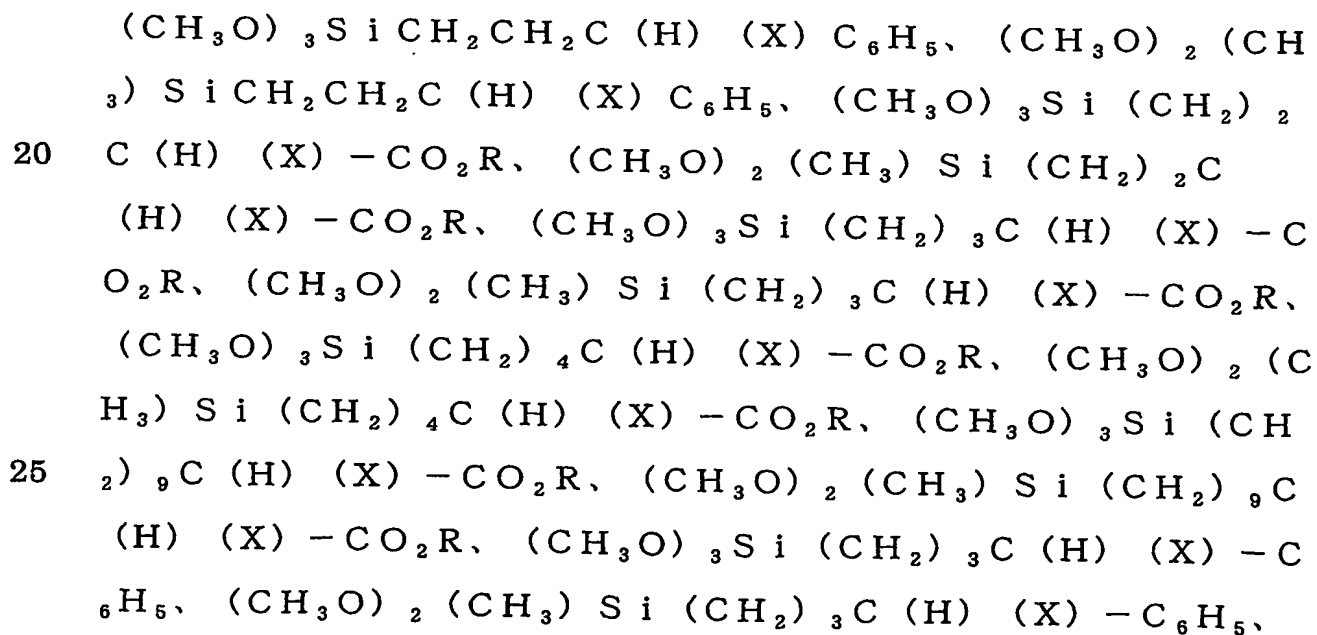
10 等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(6)で示される構造を有するものが例示される。



15 (式中、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ 、 $Y$ は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、



$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

5 等が挙げられる。

上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})(\text{R})(\text{X})$

10 (上記式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

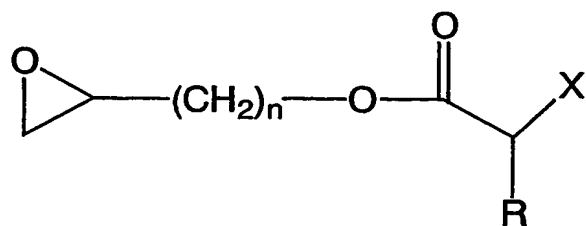
上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})(\text{R})(\text{X})$

15 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

20



25

（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数）

本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2  
5 つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

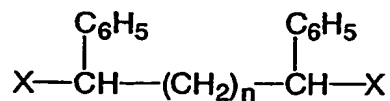
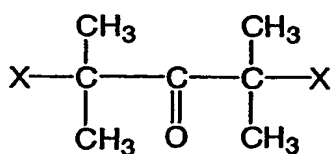
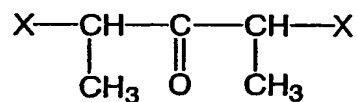
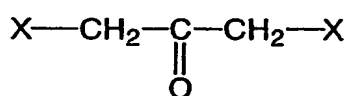
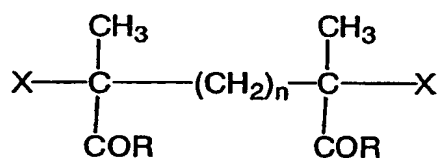
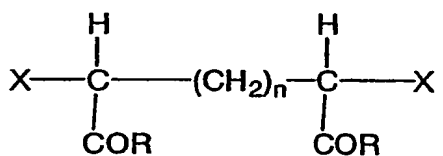
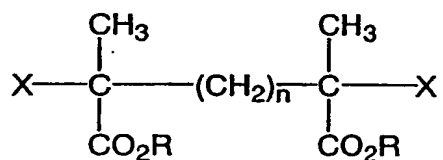
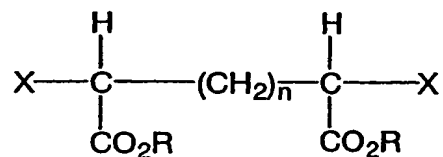
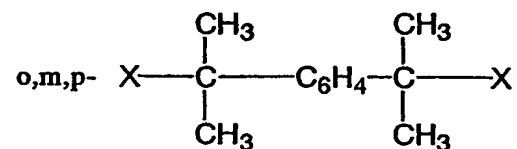
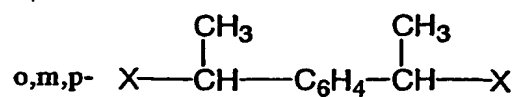
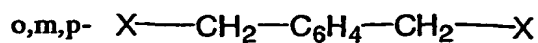
10

15

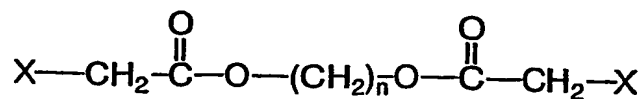
20

25

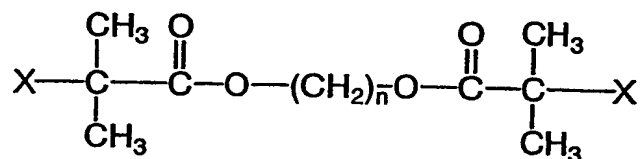
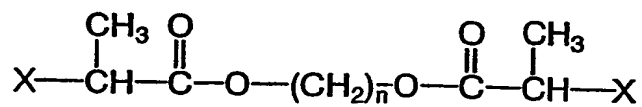




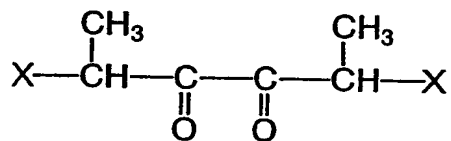
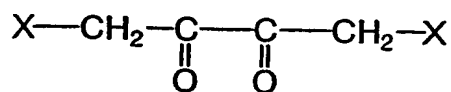
(Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)



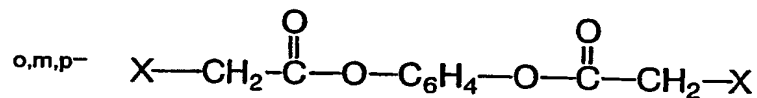
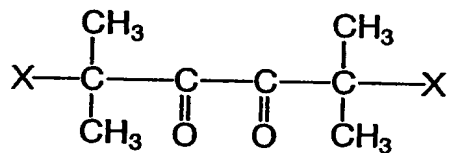
5



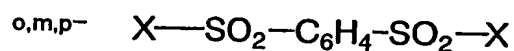
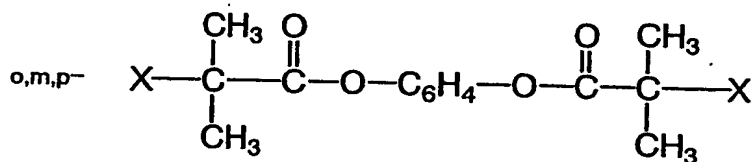
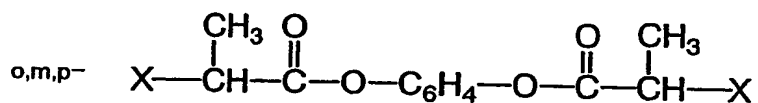
10



15



20



25

(Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数)  
等が挙げられる。

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ )も、触媒として好適である。

重合は無溶剤または各種の溶剤中に行なうことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボ

ネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行なうことができ、好ましくは50～150℃である。

5 ビニル系重合体の架橋性シリル基の導入方法について

次に架橋性シリル基の導入方法を説明するが、これに限定されるものではない。

まず、末端官能基変換により架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前駆体となりうる

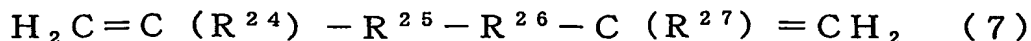
10 ので、架橋性シリル基から遡る順序で記述していく。

架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法 (B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法 (C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法 (D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法 (E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルパニオンを有する化合物を反応させる方法；などがあげられる。

(A) の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(7)に挙げられるような1分子中に重合性のアルケニル基と重

合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



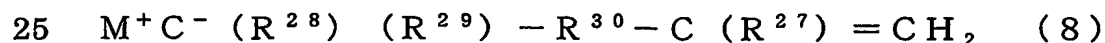
- (式中、 $\text{R}^{24}$ は水素またはメチル基を示し、 $\text{R}^{25}$ は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、または  
 5  $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を示し、 $\text{R}^{26}$ は直接結合、または炭素数1  
 ～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。  
 $\text{R}^{27}$ は水素、または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール  
 基または炭素数7～20のアラルキル基を示す)

- なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併  
 10 せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合  
 で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマ  
 ーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

- (A-b) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、  
 重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘ  
 15 キサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合  
 性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

- (A-c) 原子移動ラジカル重合により製造される末端に反応性の高い炭  
 素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリル  
 トリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を  
 20 有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

(A-d) 原子移動ラジカル重合により製造される末端に反応性の高い炭  
 素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(8)  
 に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させて  
 ハロゲンを置換する方法。



(式中、 $\text{R}^{27}$ は上記に同じ、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ はともにカルバニオン $\text{C}^-$ を安定化  
 する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または

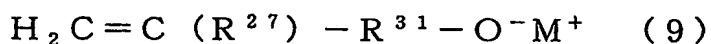
## 36

炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、またはフェニル基を示す。R<sup>30</sup>は直接結合、または炭素数 1 ～ 10 の 2 価の有機基を示し、1 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。M<sup>+</sup>はアルカリ金属イオン、または 4 級アンモニウムイオンを示す)

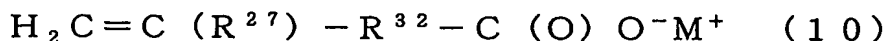
- 5 R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  および  $-\text{CN}$  の構造を有するものが特に好ましい。

(A-e) 原子移動ラジカル重合により製造される末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを  
10 調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

(A-f) 原子移動ラジカル重合により製造される末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、例えば一般式  
15 (9) あるいは (10) に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



- 20 (式中、R<sup>27</sup>、M<sup>+</sup>は上記に同じ。R<sup>21</sup>は炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、R<sup>27</sup>、M<sup>+</sup>は上記に同じ。R<sup>22</sup>は直接結合、または炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

- 25 などが挙げられる。

またアルケニル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示

する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

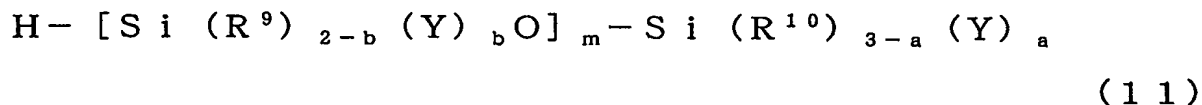
- 5 (A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

- (A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下  
10 に反応させる方法；等が挙げられる。

上述の製造方法の中でも制御がより容易である点から (A-b) の方法がさらに好ましい。

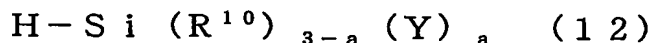
- 上述の方法により製造されたアルケニル基を有するビニル系重合体は架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物と反応させることによりアルケニル  
15 基を架橋性シリル基に変換することができる。架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式 (11) で示される化合物が例示される。



- 20 {式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  ( $\text{R}'$  は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^9$  または  $\text{R}^{10}$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{Y}$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{Y}$  が 2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。  
25  $a$  は 0, 1, 2, または 3 を、また、 $b$  は 0, 1, または 2 を示す。 $m$  は 0

～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(12)



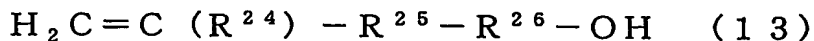
5 (式中、 $\text{R}^{10}$ 、Y、aは前記に同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体  
10 を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。

15 (B) および(A-g)～(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記的一般式(13)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケ  
20 ニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ は上記に同じ)

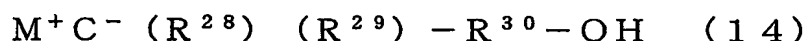
なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特に成形体にゴムの性質を期待する場合には  
25 重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(B-b) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、



重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

(B-g) 原子移動ラジカル重合により製造される末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(14)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

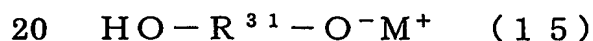


(式中、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、は上記に同じ)

10  $R^{28}$ 、 $R^{29}$ の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

(B-h) 原子移動ラジカル重合により製造される末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i) 原子移動ラジカル重合により製造される末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(15)あるいは(16)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



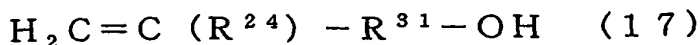
(式中、 $R^{31}$ および $M^+$ は前記に同じ)



(式中、 $R^{32}$ および $M^+$ は前記に同じ)

(B-j) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式（１７）に示される化合物等が挙げられる。



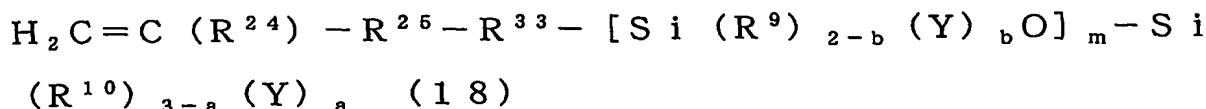
（式中、 $\text{R}^{24}$ および $\text{R}^{31}$ は上述したものと同様である。）

- 5    上記一般式（１８）に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、１０－ウンデセノール、５－ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。  
等が挙げられる。

- 10    本発明では（Ｂ－ａ）、（Ｂ－ｂ）、（Ｂ－ｇ）～（Ｂ－ｅ）及び（Ｂ－ｊ）の製造方法の中でも制御がより容易である点から（Ｂ－ｂ）の方法がさらに好ましい。

- また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えばγ－イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ－イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、  
15    γ－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

- （Ｃ）の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレートなどの  
20    ような、下記一般式（１８）で示すものが挙げられる。



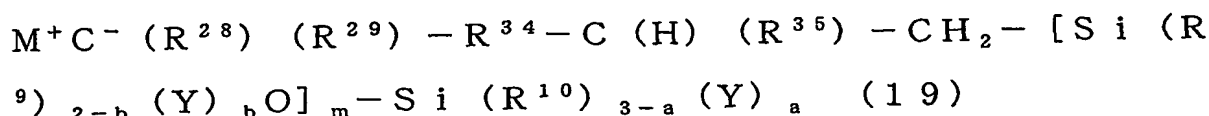
- （式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{Y}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ は上記に同じ。 $\text{R}^{33}$ は、直接結合、または炭素数１～２０の２価の有機基で１個以上のエーテル結合  
25    を含んでいてもよい。）

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムのな

性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(D) の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、  
5 架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

(E) の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法により製造される。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ  
10 化合物としては一般式(19)で示すものが挙げられる。



(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $Y$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、は前記に同じ。 $R^{34}$ は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 $R^{35}$ は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)

$R^{28}$ 、 $R^{29}$ の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

## 20 <硬化性組成物について>

本発明は上述の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物である。

### 硬化性組成物の形態

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工  
25 後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製しても良いし、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整しても良い。

本発明で解決される課題である貯蔵安定性の低下は、触媒やシランカップリング剤が混合されてから貯蔵される1成分型で発生する場合が多いので、本発明の効果をより大きく得るためには、1成分型が好ましい。

### 配合材

- 5 架橋性シリル基を有する重合体からなる硬化性組成物では、一般に硬化触媒やシランカップリング剤を配合する場合が多い。そして、本発明で解決される課題である貯蔵安定性の低下は、これらの硬化触媒やシランカップリング剤を配合した場合に多く発生するため、本発明の効果をより大きく得るためには、これらを含む配合物が好ましい。また、目的とする物性に応じて、
- 10 各種の配合剤を添加しても構わない。

#### 「成分（I I）：縮合触媒」

- 架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。
- 15

- このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価のスズ化合物類；テトラブチルチタネート、テトラブ
- 20
- 25 ロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジ

ルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

1成分型の場合には、その硬化性から4価スズ化合物を使用する場合が多く、本発明で解決される課題である貯蔵安定性の低下は、この4価スズ化合物を配合した場合に発生することが多いので、本発明の効果をより大きく得るためには、4価スズ化合物が好ましい。

これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100部（重量部、以下同じ）に対して0.1～20部程度が好ましく、1～10部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時

に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。なお、特に限定はされないが、硬化性を制御するために錫系硬化触媒を用いるのが好ましい。

「成分（I I I）：アミン化合物」

- 5 硬化性組成物の接着性を確保したり、触媒活性を向上させたりするために、成分（I I I）アミン化合物を添加することが好ましい。アミン化合物としては、下記の「シランカップリング剤」の項で説明するアミノシラン類が好ましく、特に一級アミノ基を有するアミノシランが好ましい。一方、本発明で解決される課題である貯蔵安定性の低下は、アミン化合物を添加した場合、  
10 特に一級アミン化合物を添加した場合に派生することが多いので、本発明の効果をより大きく得るためには、これらを添加した配合物が好ましい。

「シランカップリング剤」

- 本発明の硬化性組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。シランカップリング剤の  
15 具体例としては、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチル  
20 ジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、  
25 N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロ

- ビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、
- 5  $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N- $\beta$ -（カルボキシメチル）アミノ
- 10 エチル- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクロイルオキシプロビルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； $\gamma$ -クロロプロビルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス（トリメト
- 15 キシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。
- 20 接着性を確保するためには、一般にアミノシラン類が好ましく、特に一級アミノ基を有するアミノシランが好ましい。一方、本発明で解決される課題である貯蔵安定性の低下は、アミノシラン類を添加した場合、特に一級アミノ基を有するアミノシランを添加した場合に派生することが多いので、本発明の効果をより大きく得るためには、これらを添加した配合物が好ましい。
- 25 本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、架橋性シリル基含有ビニル系重合体100部に対し、0.1～20部の範囲で使用される。特に、0.5～10部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加さ

れるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

- 10 シランカップリング剤等の接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。特に限定はされないが、接着性、特にオイルパンなどの金属被着面に対する接着性を向上させるために、上記接着性付与剤の中でもシランカップリング剤を0.1～20重量部、併用することが好ましい。

#### 「可塑剤」

本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤が必要に応じて用いられる。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- $\alpha$ -メチルスチレン等のポリスチレン類；



- ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の
- 5 のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、
- 10 ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。
- 15 可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。
- 「充填剤」
- 20 本発明の硬化性組成物には、各種充填材が必要に応じて用いられる。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、フェームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラックのような補
- 25 強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜

- 鉛、活性亜鉛華、亜鉛末およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材等が挙げられる。これら充填材のうちでは沈降性シリカ、フュームドシリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、熔融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。
- また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の

硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

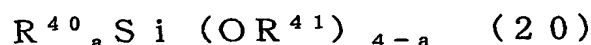
- 10 充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体100重量部に対して、充填材を5～1000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40～300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、
- 15 1000重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

#### 「物性調整剤」

- 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されない
- 20 が、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメ
- 25

トキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、  
5 硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式（20）



10 （式中、 $R^{40}$ および $R^{41}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、 $a$ は0、1、2、3のいずれかである。）で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。

前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式（20）中の $R^{40}$ が、炭素数6～20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。  
20

このケイ素化合物の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100部に対して0.01～20部程度が好ましく、0.1～10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量が  
25 この範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

「チクソ性付与剤」

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くす

るためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。

また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これら

- 5 チクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

#### 「老化防止剤」

- 本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤が添加してもよい。このような添加物の  
10 例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

- このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公  
15 平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

#### ポリマーブレンド

- 本発明の硬化性組成物には、その他の硬化性ポリマーをブレンドしても構わ  
20 ない。ブレンドする硬化性ポリマーの硬化機構は、エポキシ硬化、ウレタン硬化、ヒドロシリル硬化、ラジカル硬化のように、本発明の成分（I）のポリマーの架橋性シリル基による縮合型硬化と異なる硬化機構でも構わないが、好ましくは、同じく縮合型硬化のものである。

- 硬化性ポリマーとしては、シリコーン系、ポリイソブチレン系、ウレタン系、ポリエーテル系等があり限定はされないが、本発明の成分（I）のポリ  
25 マーとの相溶性や物性等から、ポリエーテル系が好ましい。

#### 「ポリエーテル系重合体」

以下に本発明においてブレンドすることが好ましい架橋性官能基を有するポ

リエーテル系重合体について説明する。

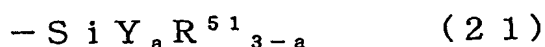
架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体は、主鎖中にウレタン結合ないしはウレア結合を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。ポリエーテル系重合体の主鎖は特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、ポリフェニレンオキシドなどが挙げられる。このうち、本質的にポリオキシアルキレンであることが好ましく、本質的にポリプロピレンオキシドであることがより好ましく、これは、プロピレンオキシド以外に、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、フェニレンオキシドなどを含んでもよい。ここで「主鎖が本質的にポリプロピレンオキシドである」とは、プロピレンオキシド単位が、主鎖を構成する繰り返し単位のうち50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上を占めることをいう。より低粘度であれば取扱い性が良好になるので、ポリプロピレンオキシド系重合体の分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.5以下のものがより好ましい。

架橋性官能基としては特に限定されず、好ましいものとして、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基、エポキシ基が挙げられる。特に、架橋性シリル基が好ましい。

架橋性シリル基の構造は様々なものがあるが、本発明の成分(I)のポリマーと同じ構造のものでもよいし、異なる構造のものでもよい。また、ポリエーテル系重合体が有する架橋性官能基の個数は、平均して少なくとも1個であるが、組成物の硬化性の観点から、1個より多く有することが好ましく、より好ましくは平均して1.1~4.0個、さらに好ましくは平均して1.5~2.5個である。また、架橋性官能基は、ポリエーテル系重合体の末端にあることが、硬化物のゴム弾性の観点から好ましい。より好ましくは重合体の両末端に官能基があることである。

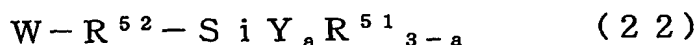
ポリエーテル系重合体の製造方法としては特に限定されず、従来公知のものであってよい。

本発明における（I）成分である架橋性官能基を少なくとも一個有するポリエーテル系重合体が、主鎖中にウレタン結合ないしはウレア結合を含んでいる場合には、ポリエーテル系重合体として、分子中にウレタン結合またはウレア結合のいずれかを1個以上含み、架橋性官能基を少なくとも1個以上有する有機重合体であればいずれの製造法によって得られるものであっても良い。架橋性官能基は特に限定されず、上述のような各種官能基が挙げられるが、中でも一般式（21）



（ただし、式中 $R^{51}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $R'3SiO-$ （ $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の $R'$ は同一であってもよく異なってもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R1$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1、2、または3を示す。）

で示されるケイ素含有基であるのが好ましい。さらにポリエーテル系重合体の工業的に容易な製造方法として、末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体（D）の末端水酸基に、過剰のポリイソシアネート化合物（E）を反応させて、ポリウレタン系主鎖（F）の末端にイソシアネート基を有する重合体とした後、または同時に、該イソシアネート基に一般式（22）



（ただし、式中 $R^{51}$ 、 $Y$ 、 $a$ は前記に同じ。 $R^{52}$ は炭素数1～20の置換もしくは非置換の2価の有機基、 $W$ は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基（1級または2級）から選ばれた活性水素含有基である。）

で表されるケイ素化合物（G）の $W$ 基を反応させる方法により製造されるも

のや、末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体 (D) に一般式  
(23)



(ただし、式中  $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{Y}$ 、 $a$  は前記に同じ。)

- 5   で示される加水分解性ケイ素基含有イソシアネート化合物 (H) を反応させることにより製造されるものなどを用いることが出来る。

オキシアルキレン重合体 (D) としては、いかなる製造方法において製造されたものでも使用することが出来るが、全分子平均で分子末端当り少なくとも 0.7 個の水酸基を末端に有するものが好ましい。具体的には、従来の  
10   アルカリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体や、複合金属シアン化物錯体 (C) やセシウムの存在下、少なくとも 2 つの水酸基を有するポリヒドロキシ化合物などの開始剤に、アルキレンオキシドを反応させて製造されるオキシアルキレン重合体などが挙げられる。

その中でも、複合金属シアン化物錯体 (C) を使用することが、従来のアル  
15   カリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体に比べ、より低不飽和度で、より高分子量で、 $\text{Mw}/\text{Mn}$  が狭く、より低粘度でかつ、高耐酸性、高耐候性のオキシアルキレン重合体 (D) を得ることが可能であるため好ましい。

複合金属シアン化物錯体 (C) としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを  
20   主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび／またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭 46-27250 号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはテトラヒドロフラン、グライム、ジグライム等グライム類が好ましく、中でもテトラヒドロフラン、およびグ  
ライムが、より  $\text{Mw}/\text{Mn}$  が狭く、低不飽和度のオキシアルキレン重合体  
25   (D) が得られることから好ましい。アルコールとしては特開平 4-145123 号公報に記載されている  $t$ -ブタノールが、低不飽和度のオキシアルキレン重合体 (D) が得られることから好ましい。



オキシアルキレン重合体 (D) の水酸基数は、ポリイソシアネート化合物 (E) との反応により高分子量化させる為に、および加水分解性ケイ素基含有イソシアネート化合物 (H) との反応によるシリル基の導入率を高めるために、全分子平均で1分子当り少なくとも1.6以上が好ましく、特に1.

- 5 8~4が好ましい。その中でもポリイソシアネート化合物 (E) との反応時にゲル化を起こさない為に、1.8~3が好ましい。また、水酸基数が2以上のオキシアルキレン重合体 (D) は、2官能の開始剤の一部もしくは全てを3官能以上の開始剤に代えて用いることにより製造することが可能であり、得られた2官能以上のオキシアルキレン重合体と2官能以下のオキシアルキレン重合体を混合することにより、全分子平均で1分子当り1.8~3個の水酸基を有するオキシアルキレン重合体 (D) を得ることも可能である。
- 10

具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキシレン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物および／またはこれらの共重合体が挙げられる。

- 15 特に好ましいオキシアルキレン重合体 (D) はポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、およびこれら重合体とエチレンオキサイドとの共重合体、さらに、その混合物である。

- 20 ポリイソシアネート化合物 (E) や加水分解性ケイ素基含有イソシアネート化合物 (H) との反応を容易とする為には、末端の水酸基が1級となるようにエチレンオキサイドを共重合したオキシアルキレン重合体が好ましい。

オキシアルキレン重合体 (D) の数平均分子量としては1000以上のものを用いることが可能であるが、4000未満ではポリウレタン系主鎖

- 25 (F) 中に導入されるウレタン結合の数が多くなり、粘度が比較的高くなるため、4000以上のものが好ましい。

本発明においてポリウレタン系主鎖 (F) を得るために用いられるポリイソシアネート化合物 (E) としては、いずれのポリイソシアネート化合物も

使用することができる。

ポリイソシアネート化合物（E）に含まれるイソシアネート基の数は、1分子当たり平均して2～5が好ましく、入手の容易さから2～3がより好ましい。さらに、オキシアルキレン重合体（D）との反応の際にゲル化を起こさないことから、2が最も好ましい。

具体的な例としては、トリレンジイソシアネート（TDI）、メチレンジイソシアネート（MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、テトラメチレンジイソシアネート（TMDI）などが挙げられる。さらに、これらのウレトジオン誘導体、イソシアヌレート誘導体、シアヌレート誘導体、カルボジイミド誘導体を用いることも出来る。

式（21）で示されるケイ素含有基をポリエーテル系重合体の分子中に導入するために用いられる、式（22）で表されるケイ素化合物（G）の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1,3-ジアミノイソプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基置換アルコキシシラン、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、式（21）で示されるケイ素含有基をポリエーテル系重合体の分子中に導入するために用いられる式（23）で表されるケイ素基含有イソシアネート化合物（H）の具体例としては、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\gamma$ -トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\gamma$ -メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\gamma$ -メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート等が挙げられる。

オキシアルキレン重合体（D）の水酸基とイソシアネート基、およびケイ素化合物のW基とイソシアネート基の反応には触媒を用いることが出来るが、得られるポリエーテル系重合体の貯蔵安定性が悪くなる場合には、触媒の非存在下で行うことが好ましい。触媒を用いる場合には、水酸基とイソシアネート基の反応を触媒するものであれば公知の触媒を用いればよい。

本発明における、架橋性官能基を少なくとも一個有するポリエーテル系重合体のうち、主鎖中にウレタン結合ないしはウレア結合を含んでいるポリエーテル系重合体としては、数平均分子量7500以上のものが好ましい。特に数平均分子量7500～25000の有機重合体を使用することがより好ましい。ポリエーテル系重合体の数平均分子量が7500より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が25000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の接着性が著しく低くなってしまい、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000～20000が粘度の点から好ましい。

（I）成分のビニル系重合体とポリエーテル系重合体の混合比は、重量比で100/1～1/100の範囲が好ましく、100/5～5/100の範囲にあることがより好ましく、100/10～10/100の範囲にあることがさらに好ましい。ビニル系重合体（I）のブレンド比が少ないと、優れた耐候性が発現されにくい場合がある。

## 20 貯蔵安定性

本発明における硬化性組成物と同様の組成物に関しては、長期の貯蔵後に、その硬化速度が貯蔵前から大きく変化してしまうことは好ましくない。例えば、シーリング材として用いられる場合には、目地に塗工後に表面形状を整えたり、仕上げ材や塗料を塗布したりする作業があるので、表面が硬化する時間、いわゆる皮張り時間が変化することは作業の障害となる。

本発明の効果を確認する上での貯蔵条件は特に限定はされないが、一般に貯蔵中の変化は低温ではおきにくく、また、夏場の貯蔵ではかなり高温にな

ることもあり、更には、迅速に評価を実施するために、室温～80℃程度が好ましく、本発明の実施例では、50℃で実施している。

### <<第二の発明>>

- 5      本発明の第二は、第一の発明の硬化性組成物を用いたシーリング材、液状ガスケット、接着剤である。本発明の第一の硬化性組成物は、貯蔵安定性が改善されており、シーリング材、液状ガスケット、接着剤に好適に使用される。

- 本発明の硬化性組成物の上記用途のより詳細な用途、及び、その他の用途として、限定はされないが、電気・電子部品（重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材（冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材）、ポッティング材（トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスのポッティング）、コーティング材（高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファー材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーのコーティング）もしくは接着剤（ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品の接着）；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入）、自動車部品（自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフ
- 10
- 15
- 20
- 25

シールもしくはミラー用の接着剤；燃料噴射装置、燃料加熱装置、エアダンパ、圧力検出装置、熱交換器用樹脂タンクのオイルクーラー、可変圧縮比エンジン、シリンダ装置、圧縮天然ガス用レギュレータ、圧力容器、筒内直噴式内燃機関の燃料供給システムもしくは高圧ポンプ用のＯリング）、船舶

- 5 （配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤）、航空機または鉄道車輛、土木・建築（商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用
- 10 される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シート）、医療（医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料）またはレジャー（スイミングキャップ、ダイビングマスク
- 15 もしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材）等の様々な用途に利用可能である。特に限定はされないが、その性状から、自動車部品、Ｏリング、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤に適用するのが好ましい。

## 20 <<第三の発明>>

本発明の第三は、少なくとも１個の架橋性官能基を末端に有し、主鎖がビニル系重合体であり、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で２～８０％のモノマーがアクリル酸メチルであることを特徴とする重合体である。

- 好ましくは、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で５～５０％のモノマー
- 25 がアクリル酸メチルであり、更に好ましくは、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で５～２０％のモノマーがアクリル酸メチルである。

また本発明の第三のもう一つの実施態様は、少なくとも１個の架橋性官能

基を末端に有し、主鎖がビニル系重合体であり、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で2～50%のモノマーがメタクリル酸メチルであることを特徴とする重合体である。好ましくは、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で2～20%のモノマーがメタクリル酸メチルである。

- 5 好ましくは、上述の重合体の主鎖のビニル系重合体が（メタ）アクリル系重合体である。

これらの重合体の重合方法は、限定はされないが、本発明の第一における説明に準ずるものが好ましい。

- 10 これらの重合体は、本発明の第一の硬化性組成物の成分（I）として使用するのに適しており、更に、硬化物の機械物性において強度が向上する等の効果を有する。

本発明の架橋性官能基は、本発明の第一の硬化性組成物の成分（I）と同様の架橋性シリル基と共に、アルケニル基、（メタ）アクリロイル基、又は水酸基であることが好ましい。

- 15 これらの官能基の導入方法は、限定はされないが、本発明の第一における説明に準ずる。（メタ）アクリロイル基の導入法としては、WO 99 65 963 公報記載の方法が挙げられる。

#### <<第四の発明>>

- 20 本発明の第四は、第三の発明の重合体を必須成分とする硬化性組成物である。

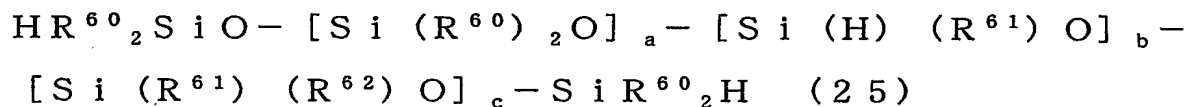
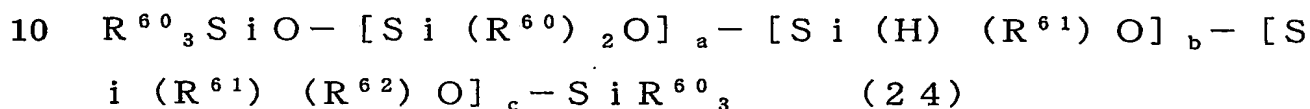
本発明の第一の硬化性組成物の成分（I）と同様の架橋性シリル基を末端に有する重合体を必須成分とする場合についての諸条件は、本発明の第一における説明に準ずる。

- 25 それら以外の架橋性官能基に関しても、同様の配合材を使用しても構わない。

アルケニル基を末端に有する重合体の組成物

アルケニル基を末端に有する重合体を必須成分とする硬化性組成物について以下に説明する。

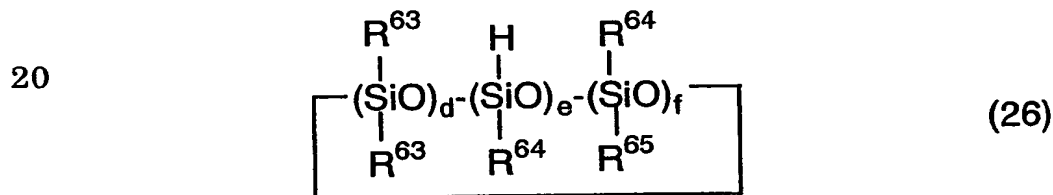
アルケニル基を末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を硬化性組成物として使用する場合は単独で用いても硬化剤を混合して用いても良いが、第三の発明の重合体（A成分）及びヒドロシリル基含有化合物（B成分）を含有する硬化性組成物がより好ましい。（B）成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。すなわち、一般式24または25で表される鎖状ポリシロキサン



（式中 $R^{60}$ および $R^{61}$ は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、

15  $R^{62}$ は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基、 $a$ は $0 \leq a \leq 100$ 、 $b$ は $2 \leq b \leq 100$ 、 $c$ は $0 \leq c \leq 100$ の整数を示す）、

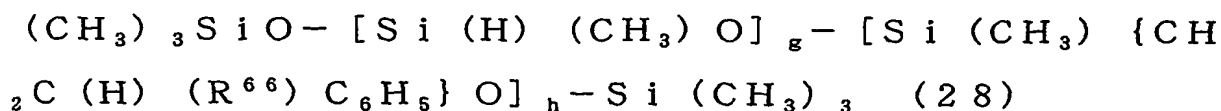
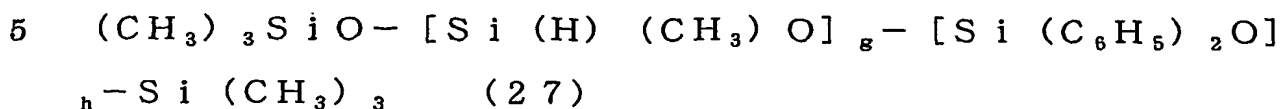
一般式26で表される環状シロキサン



（式中 $R^{63}$ および $R^{64}$ は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、

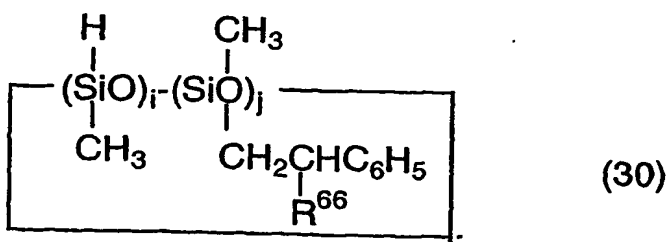
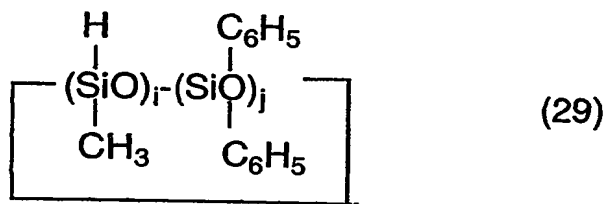
25  $R^{65}$ は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基、 $d$ は $0 \leq d \leq 8$ 、 $e$ は $2 \leq e \leq 10$ 、 $f$ は $0 \leq f \leq 8$ の整数を示し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ である）を用いることができる。

これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも（メタ）アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、一般式27、28で示される鎖状シロキサンや、一般式29、30で示される環状シロキサンが好ましい。



（式中、 $\text{R}^{66}$ は水素またはメチル基、 $g$ は $2 \leq g \leq 100$ 、 $h$ は $0 \leq h \leq 1$

00の整数、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基を示す）



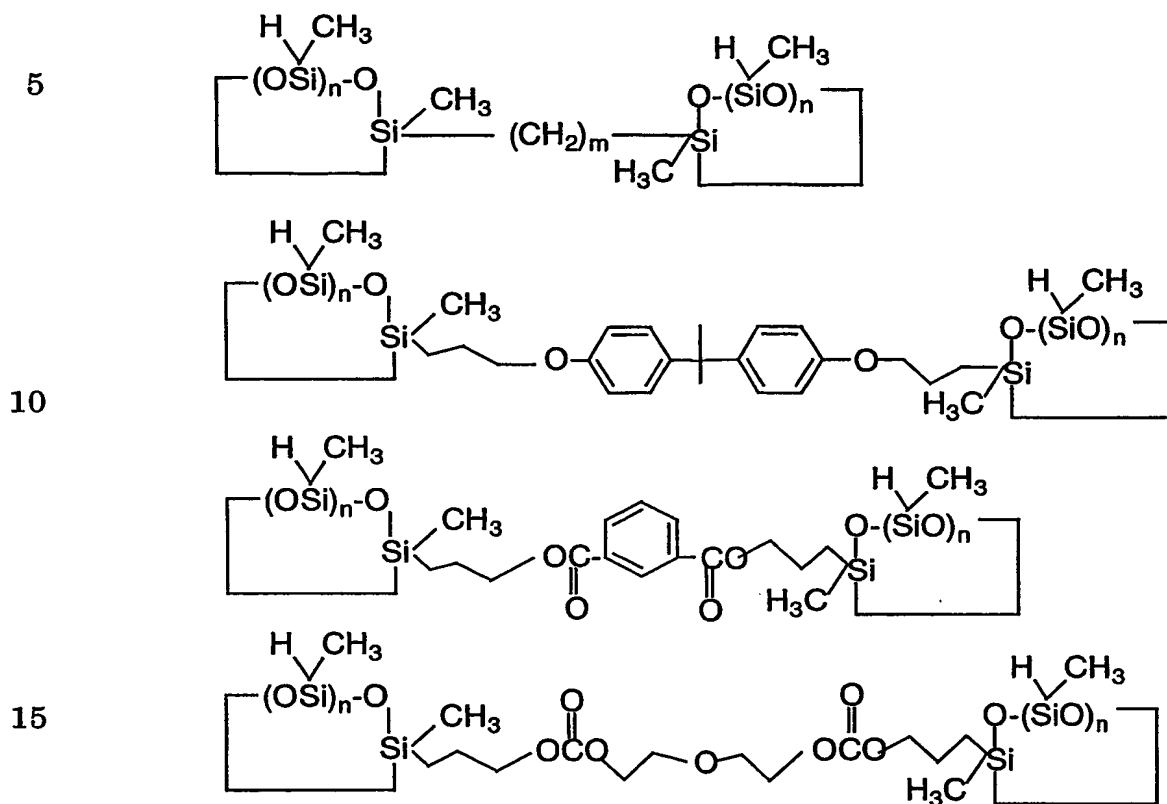
（式中、 $\text{R}^{66}$ は水素、またはメチル基、 $i$ は $2 \leq i \leq 10$ 、 $j$ は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ である整数、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基）



(B) 成分のヒドロシリル基含有化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式22～28に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

式16～22に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには

(A) 成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。



(nは2～4の整数、mは5～10の整数)

20

第三の発明の重合体（A成分）とヒドロシリル基含有化合物（B成分）は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、

25 2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、

クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものをを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲

で用いるのが良く、好ましくは  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  mol の範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$  mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので  $10^{-1}$  mol 以上用いないのが好ましい。硬化条件については特に制限はないが、一般に  $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $30^{\circ}\text{C}$  5  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  で 10 秒  $\sim$  24 時間硬化するのがよい。特に  $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  の高温では 10 秒  $\sim$  1 時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は用いる (A) 成分の重合体および (B) 成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

- 10 本発明の硬化性組成物の用途としては、限定はされないが、第二の発明で説明された各種用途に好適に使用できる。

#### <<第五の発明>>

本発明の第五は、

- 15 (I) 上記一般式 (1) で示される架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体

(II) メチルエステル基を有する (I) 以外の化合物を必須成分とする貯蔵安定性が改善された硬化性組成物である。

#### <本発明の第五の成分 (I)>

- 20 一般式 (1) で示される架橋性シリル基は、本発明の第一の硬化性組成物の成分 (I) と同様である。架橋性官能基の数も、本発明の第一の硬化性組成物の成分 (I) と同様である。

また、一般式 (1) で示される架橋性シリル基は、ビニル系重合体の末端にあることが好ましい。

- 25 ビニル系重合体を構成するビニル系モノマー

ビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては生成物の物性等から、(メタ) アクリル酸アルキル又は / 及び (メタ) アクリル酸アルコ

キシアルキルを主成分とすることが好ましい。

(メタ) アクリル酸アルキルとしては、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸-*n*-ペンチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘプチル、(メタ) アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル (メタ) アクリル酸ステアリル等が例示されるが、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルが好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルが特に好ましい。

(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルとしては (メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブチル等が例示されるが、アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチルが特に好ましい。

物性調整のために (メタ) アクリル酸アルキル、(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルの他に以下に示すビニル系モノマーを共重合してもよい。

共重合してもよいビニル系モノマーとしては (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸 2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、

(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフル  
オロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) ア  
クリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メ  
タ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-  
5 パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデ  
シルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、  
 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の  
スチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フ  
ッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、  
10 ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン  
酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステ  
ル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；  
マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、  
ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマ  
15 レイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマ  
レイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリ  
ル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミ  
ド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、  
ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；  
20 エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジ  
エン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が  
挙げられる。

ビニル系重合体の主たる構成単位である(メタ) アクリル酸アルキル又は  
／及び(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルの組成比を変えることで耐油、  
25 耐熱、耐寒性等の特性を調整することができる。

例えば、ゴム弾性、耐油性、耐熱性、耐寒性、表面タック性および表面汚  
染性のバランスが良い硬化物を得るためには、アクリル酸アルキルがビニル

系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で60%以上80%以下かつ、アクリル酸アルコキシアルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上40%以下であるビニル系重合体が好ましい。この場合においてアクリル酸エチルが全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で30%以上50%以下かつアクリル酸ブチルが全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上40%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルが全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上40%以下のビニル系重合体がバランスがよい。アクリル酸エチルが重量比で50%以上80%以下かつアクリル酸ブチルが重量比で0%以上20%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルが重量比で20%以上40%以下では、更に耐油性に優れ、アクリル酸エチルが重量比で0%以上30%以下かつアクリル酸ブチルが重量比で40%以上80%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルが重量比で20%以上40%以下では更に耐寒性に優れている。

また、耐油、耐寒性を特に重視する場合には、アクリル酸アルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上60%以下かつ、アクリル酸アルコキシアルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で40%以上80%以下であるビニル系重合体が好ましい。この場合において、アクリル酸エチル及びアクリル酸ブチルの総量がビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で20%以上60%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で40%以上80%以下のものが耐油性および耐寒性がより優れており好ましい。アクリル酸エチルがビニル系重合体を構成する重量比で10%以上30%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体を構成する重量比で10%以上30%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する重量比で40%以上80%以下では、耐油性、耐寒性が優れる。アクリ

ル酸エチルがビニル系重合体を構成する重量比で0%以上10%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体を構成する重量比で30%以上60%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する重量比で40%以上80%以下では、特に耐寒性に優れる。アクリル酸エチルが重量比  
5 で30%以上60%以下かつアクリル酸ブチルが重量比で0%以上10%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルが重量比で40%以上80%以下では耐油性、耐寒性に優れている。

また、耐油、耐熱性を特に重視する場合には、アクリル酸アルキルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で80%以  
10 上100%以下かつ、アクリル酸アルコキシアリルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上20%以下であるビニル系重合体が好ましい。この場合においてアクリル酸エチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で40%以上60%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノ  
15 マーの総量に対して重量比で40%以上60%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で1%以上20%以下では、耐油性、耐熱性に優れかつゴム弾性にも優れている。アクリル酸エチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で60%以上100%以下かつアクリル酸ブチ  
20 ルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上40%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上20%以下では耐油性、耐熱性に優れかつ表面タック性および表面汚染性にも優れている。アクリル酸エチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に  
25 対して重量比で0%以上40%以下かつアクリル酸ブチルがビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で60%以上100%以下かつアクリル酸2-メトキシエチルがビニル系重合体を構成する全ビニ



ル系モノマーの総量に対して重量比で0%以上20%以下では耐油性、耐熱性に優れかつゴム弾性にも優れている。

ビニル系重合体の分子量、分子量分布は、本発明の第一の硬化性組成物の成分(I)と同様である。

- 5      ビニル系重合体の重合方法は、限定されないが、本発明の第一の硬化性組成物の成分(I)と同様である。

ビニル系重合体の架橋性シリル基の導入方法も、限定されないが、本発明の第一の硬化性組成物の成分(I)と同様である。

10    成分(II)メチルエステル基を有する(I)以外の化合物

本発明の第五におけるメチルエステル基を有する(I)以外の化合物は特に限定されず、重合体でないもの、および、重合体のどちらも使用することができる。

- 15    メチルエステル基を有する(I)以外の化合物の構造は特に限定されないが、メチルエステル基の $\alpha$ 位の炭素原子が一級あるいは二級であるものが、硬化遅延を抑制する効果が大きく、好ましい。

- 20    メチルエステル基を有する(I)以外の化合物が重合体でない場合、限定はされないが、ジカルボン酸のジメチルエステルであるものが、化合物の重量当りのメチルエステル濃度が高いため効果が高く、また、揮発もしにくい傾向にあるので、好ましい。

メチルエステル基を有する(I)以外の化合物が重合体でない場合、限定はされないが、次の群から選ばれるものであることが好ましい。

- 25    マロン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチル、カプリル酸メチル、カプリン酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、リシノール酸メチル、ヤシ脂肪酸メチル

これらの化合物は単独で用いても、併用しても構わない。

メチルエステル基を有する（I）以外の化合物が重合体の場合は、その構造は特に限定されないが、メチルエステル基を有するモノマーを構成成分として含む重合体であることが好ましい。そのメチルエステル基を有するモノマーは、特に限定されないが、アクリル酸メチルであることが好ましい。

5   メチルエステル基を有する（I）以外の化合物がメチルエステル基を有するモノマーを構成成分として含む共重合体である場合、メチルエステル基を有するモノマー以外のモノマーが有するエステル基の内、そのエステル基のアルコキシ基に関して、特に限定されないが、一級かつ炭素数5以上であるエステル基が、メチルエステル基に対してモル比で80%以下であることが好ましい。

10   メチルエステル基を有する（I）以外の化合物がメチルエステル基を有するモノマーを構成成分として含む共重合体である場合、メチルエステル基を有するモノマー以外のモノマーが有するエステル基の内、そのエステル基のアルコキシ基に関して、特に限定されないが、一級かつ炭素数2～4であるエステル基が、メチルエステル基に対してモル比で400%以下であることが好ましい。

20   本特許の課題である硬化遅延は、メチルエステル以外のエステル基の影響により引き起こされる部分が大きく、その影響は、そのエステル基のアルコキシ基の分子量が大きい方が大きい傾向にある。メチルエステル基を有する（I）以外の化合物の添加による硬化遅延の抑制効果は、その他のエステル基に対する比で変化する傾向にあり、メチルエステル基の割合が大きい方が効果は大きい。メチルエステル基を有する化合物を添加しても、このバランスが悪いと効果が十分に発現されないことがある。

25   よって、本発明における成分（II）のメチルエステル基を有する（I）以外の化合物の添加量は、限定はされないが、硬化遅延を抑制する効果を発現するためには多い方が好ましい。しかし、多すぎると配合物の粘度やその

硬化物物性のバランスが崩れることがあるので、目的に応じた適正な量を添加することが好ましい。

- 5      メチルエステル基を有する化合物が重合体である場合、その合成法は限定されないが、公知の種々の重合法が用いられる。そのメチルエステル基を有するモノマーがラジカル重合性モノマーである場合、一般的なフリーラジカル重合、連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合、高温高压下連続重合（特表昭57-502171号公報、特開昭59-6207号公報、特開昭60-215007号公報、特表平10-511992号公報等に記載）、本特許の成分（I）のポリマーの合成法の項で説明したような原子移動ラジカル
- 10   重合法を始めとする各種制御ラジカル重合法を用いても構わない。

#### <硬化性組成物について>

本発明の第五の硬化性組成物には、本発明の第一の硬化性組成物と同様の物質を添加することができる。

#### 15   配合材

- 架橋性シリル基を有する重合体からなる硬化性組成物では、一般に硬化触媒やシランカップリング剤を配合する場合が多い。そして、本発明の第五で解決される課題である貯蔵安定性の低下は、これらの硬化触媒やシランカップリング剤を配合した場合に多く発生するため、本発明の効果をより大きく得
- 20   るためには、これらを含有する配合物が好ましい。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

#### 成分（I I I）縮合触媒

本発明の第五の成分（I I I）縮合硬化触媒は、本発明の第一の成分（I I I）縮合硬化触媒と同様である。

#### 25   成分（I V）アミン化合物

本発明の第五の成分（I V）アミン化合物は、本発明の第一の成分（I I I）アミン化合物と同様である。

### シランカップリング剤

本発明の第五の成分（I V）アミン化合物の一種であるシランカップリング剤は、本発明の第一の成分（I I I）アミン化合物の一種であるシランカップリング剤と同様である。

- 5      シランカップリング剤以外配合材については、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

- シランカップリング剤等の接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより  
10 被着体に対する接着性を改善することができる。特に限定はされないが、接着性、特にオイルパンなどの金属被着面に対する接着性を向上させるために、上記接着性付与剤の中でもシランカップリング剤を0.1～20重量部、併用することが好ましい。

- 本発明の第五の硬化性組成物には、本発明の第一の硬化性組成物と同様の  
15 可塑剤、充填剤、物性調整剤、チクソ性付与剤、老化防止剤等を添加することができる。

本発明の第五の硬化性組成物におけるポリマーブレンドについては、本発明の第一の硬化性組成物と同様である。

### 貯蔵安定性

- 20      本発明の第五における硬化性組成物と同様の組成物に関しては、長期の貯蔵後に、その硬化速度が貯蔵前から大きく変化してしまうことは好ましくない。例えば、シーリング材として用いられる場合には、目地に塗工後に表面形状を整えたり、仕上げ材や塗料を塗布したりする作業があるので、表面が硬化する時間、いわゆる皮張り時間が変化することは作業の障害となる。

- 25      本発明の効果を確認する上での貯蔵条件は特に限定はされないが、一般に貯蔵中の変化は低温ではおきにくく、また、夏場の貯蔵ではかなり高温になることもあり、更には、迅速に評価を実施するために、室温～80℃程度が

好ましく、本発明の実施例では、50℃で実施している。

#### <<第六の発明>>

本発明の第六は、本発明の第五の硬化性組成物を用いたシーリング材、液  
5 状ガスケット、接着剤である。

本発明の第五の硬化性組成物は、貯蔵安定性が改善されており、シーリン  
グ材、液状ガスケット、接着剤に好適に使用される。

本発明の第五の硬化性組成物の上記用途のより詳細な用途、及び、その他  
の用途は、本発明の第二と同様である。

10

#### <<第七の発明>>

本発明の第七は、メチルエステル基を有する化合物を含有することを特徴  
とする、(I) 上記一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1  
個有するビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物である。

15 一般式(1)で示される架橋性シリル基は、ビニル系重合体の末端にある  
ことが好ましい。

本発明の第七では、成分(I)のビニル系重合体は、(メタ)アクリル系  
重合体であることが好ましい。また一般式(1)で示される架橋性シリル基  
は、ビニル系重合体の末端にあることが好ましい。

20 成分(I)のビニル系重合体を構成するメチルエステル基を含有するモノマ  
ーは、好ましくは、アクリル酸メチル、あるいは、メタクリル酸メチルであ  
り、より好ましくは、アクリル酸メチルである。

成分(I)のビニル系重合体は、好ましくは23℃で液状である。

成分(I)のビニル系重合体は、好ましくは、リビングラジカル重合により  
25 合成されたものであり、更に好ましくは、原子移動ラジカル重合により合成  
されたものである。

成分(I)のビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで

測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、好ましくは、1.8未満である。

本発明の第七の硬化性組成物は、好ましくは、一液硬化性組成物である。

本発明の第七のメチルエステル基を有する化合物は、成分（I）のビニル系重合体であっても、それ以外の化合物でもよい。メチルエステル基を有する成分（I）のビニル系重合体、またはメチルエステル基を有する成分（I）以外の化合物としては、上記の本発明第一～第六に記載されたものを挙げることができる。

本発明の第七の硬化性組成物は、（III）縮合硬化触媒を含有することが好ましい。また、縮合硬化触媒としては錫系硬化触媒が好ましい。

本発明の第七の硬化性組成物は、（IV）アミン化合物を含有することが好ましい。また、アミン化合物のアミノ基は一級アミンであることが好ましく、アミン化合物がシランカップリング剤であることがさらに好ましい。

本発明の第七の硬化性組成物の好ましい形態の一つとして、一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体を含有するものがある。

#### <<第八の発明>>

本発明の第八は、

（I）上記一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有し、メチルエステル基を含有するモノマーを構成単位としないビニル系重合体（II）メチルエステル基を有する化合物を必須成分とする貯蔵安定性が改善された硬化性組成物である。

#### <<第九の発明>>

本発明の第九は、以下の2成分：

（I）上記一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有し、

メチルエステル基を含有するモノマーを必須な構成単位とするビニル系重合体

(I I) メチルエステル基を有する (I) 以外の化合物  
を必須成分とする硬化性組成物である。

5

### 〔実施例〕

以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、  
下記実施例に限定されるものではない。

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」お  
よび「重量%」を表す。

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と  
数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）  
を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラム  
としてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K  
- 804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

15

### （実施例1） BA/MA共重合体

1 Lフラスコに臭化銅（I）3.67 g（25.6 mmol）、アセトニ  
トリル46 mLを仕込み、窒素気流下70℃で20分間加熱攪拌した。これ  
に2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル9.59 g（26.6 mmol）、  
アクリル酸ブチル425 mL（2.96 mol）、アクリル酸メチル41 mL  
（0.44 mol）、を加え、さらに80℃で20分間加熱攪拌した。これ  
にペンタメチルジエチレントリアミン（以後トリアミンと称す）0.44  
4 mL（2.56 mmol）を加えて反応を開始した。さらにトリアミンを  
0.178 mL（0.85 mmol）追加した。80℃で加熱攪拌を続け、  
この間にトリアミン0.178 mL（0.85 mmol）を追加した。反応  
開始から180分後、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去した。反応開始

25

から240分後、アセトニトリル140mL、1,7-オクタジエン53mL (0.43mol)、トリアミン1.78mL (8.52mmol) 添加し、引き続き80℃で加熱攪拌を続け、反応開始から620分後加熱を停止した。反応溶液を減圧加熱して揮発分を除去して重合体を得た。得られた重合体とキョーワード500SH (協和化学製：重合体100重量部に対して2重量部)、キョーワード700SL (協和化学製：重合体100重量部に対して2重量部) をキシレン (重合体100重量部に対して100重量部) に混合し、130℃で攪拌した。3時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去した。重合体を180℃で減圧下、12時間加熱脱揮した。重合体とキョーワード500SH (協和化学製：重合体100重量部に対して3重量部)、キョーワード700SL (協和化学製：重合体100重量部に対して3重量部) をキシレン (重合体100重量部に対して100重量部) に混合し、130℃で攪拌した。5時間後、珪酸アルミをろ過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去しアルケニル末端重合体〔1〕を得た。

重合体〔1〕の数平均分子量は19000、分子量分布は1.2であり、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の個数は2.0個であった。

次に、500mLの耐圧ガラス反応容器に、上記重合体〔1〕(350.0g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(13.25mL、107.4mmol)、オルトギ酸ジメチル(3.92mL、35.8mmol)、および白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体〔1〕のアルケニル基に対して、モル比で $2 \times 10^{-4}$ 当量とした。反応混合物を100℃で30分加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル)の重合体〔2〕を得た。得られた重合体〔2〕の数平均分子量は20000、分子量分布は1.2であり、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりに導



入された平均のシリル基の個数は2.0個であった。

(実施例2) BA/MA/SA共重合体

1 Lフラスコに臭化銅(I) 3.40 g (23.7 mmol)、アセトニ  
5 トリル 47 mL を仕込み、窒素気流下 70℃ で 20 分間加熱攪拌した。これ  
に 2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル 7.80 g (21.7 mmol)、  
アクリル酸ブチル 336 mL (2.34 mol)、アクリル酸メチル 59 mL  
(0.63 mol)、アクリル酸ステアリル 77 mL (0.19 mol)  
を加え、さらに 80℃ で 20 分間加熱攪拌した。これにトリアミン 0.49  
10 5 mL (2.37 mmol) を加えて反応を開始した。さらにトリアミンを  
0.165 mL (0.79 mmol) 追加した。80℃ で加熱攪拌を続け、  
この間にトリアミン 0.165 mL (0.79 mmol) を追加した。反応  
開始から 180 分後、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去した。反応開始  
から 240 分後、アセトニトリル 141 mL、1,7-オクタジエン 58 mL  
15 L (0.40 mol)、トリアミン 1.65 mL (7.91 mmol) 添加  
し、引き続き 80℃ で加熱攪拌を続け、反応開始から 620 分後加熱を停止  
した。反応溶液を減圧加熱して揮発分を除去して重合体を得た。得られた重  
合体とキョーワード 500 SH (協和化学製：重合体 100 重量部に対して  
2 重量部)、キョーワード 700 SL (協和化学製：重合体 100 重量部に  
20 対して 2 重量部) をキシレン (重合体 100 重量部に対して 100 重量部)  
に混合し、130℃ で攪拌した。3 時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮  
発分を減圧下加熱して留去した。重合体を 180℃ で減圧下 12 時間加熱脱  
揮した。重合体とキョーワード 500 SH (協和化学製：重合体 100 重量  
部に対して 3 重量部)、キョーワード 700 SL (協和化学製：重合体 10  
25 0 重量部に対して 3 重量部) をキシレン (重合体 100 重量部に対して 10  
0 重量部) に混合し、130℃ で攪拌した。5 時間後、珪酸アルミをろ過し、  
濾液の揮発分を減圧下加熱して留去しアルケニル末端重合体〔3〕を得た。

重合体〔3〕の数平均分子量は22000、分子量分布は1.2であり、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の個数は2.1個であった。

次に、500 mLの耐圧ガラス反応容器に、上記重合体〔3〕（260.0 g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（8.46 mL、68.6 mmol）、オルトギ酸ジメチル（2.50 mL、22.9 mmol）、および白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体〔3〕のアルケニル基に対して、モル比で $2 \times 10^{-4}$ 当量とした。反応混合物を100℃で30分加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル/アクリル酸ステアрил）の重合体〔4〕を得た。得られた重合体〔4〕の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により23000、分子量分布は1.3であり、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の個数は1.7個であった。

15

（比較例1）アクリル酸ブチルホモポリマー

250 L耐圧反応器に臭化銅（I）1.09 kg（7.61 mol）、アセトニトリル11.4 kgを仕込み、窒素気流下65℃で15分間加熱攪拌した。これに2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル2.28 kg（6.34 mol）、アクリル酸ブチル26.0 kg（203 mol）を加え、さらに65℃で26分間加熱攪拌した。これにトリアミン22.0 g（0.127 mol）を加えて反応を開始し、80℃で加熱攪拌を続けた。さらにトリアミンを109.8 g（0.634 mol）を3回にわけて追加した。反応開始30分後から断続的にアクリル酸ブチル104.0 kg（811 mol）を120分かけて滴下した。またこの間にトリアミン87.8 g（0.507 mol）を追加した。反応開始から314分後、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去した。減圧開始から150分後、アセトニトリル34.3 kg、

25

1, 7-オクタジエン 14.0 kg (187 mol) およびトリアミン 439 g (2.53 mol) を添加し、引き続き 80℃ で加熱攪拌を続けた。オクタジエン添加から 8 時間後、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去してアルケニル末端重合体〔5〕を得た。得られた重合体〔5〕の数平均分子量は 26000、分子量分布 1.3 であり、<sup>1</sup>H-NMR 分析より求めた重合体 1 分子あたりに導入された平均のアルケニル基の個数は 2.1 個であった。

重合体〔5〕100 部に対して 100 部のメチルシクロヘキサンを加えて 100℃ で 3 時間加熱した。不溶分を濾別した後、180℃ で 8 時間加熱した。100℃ 減圧下で揮発分を除去した後、メチルシクロヘキサン 100 部、キョーワード 500 SH (協和化学製) 2 部、キョーワード 700 SL (協和化学製) 2 部を加え、150℃ で 4 時間攪拌した。固形分を濾別した後、減圧下 130℃ で揮発分を除去した。

次に、上記重合体に対し、白金触媒、ジメトキシメチルシラン、オルトギ酸メチルを添加した。ただし白金触媒の使用量は 10 ppm、ジメトキシメチルシラン、オルトギ酸メチルの使用量は重合体のアルケニル基に対してそれぞれ 2 モル当量、1 モル当量とした。100℃ 30 分攪拌した後、揮発分を減圧留去して、末端にシリル基を有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) の重合体〔6〕を得た。重合体〔6〕の数平均分子量は 27000、分子量分布は 1.4 であり、<sup>1</sup>H-NMR 分析より求めた重合体 1 分子あたりに導入された平均のシリル基の個数は 1.7 個であった。

#### (比較例 2) アクリル酸ブチルホモポリマー

比較例 1 と同様にして、アクリル酸ブチルと 2, 5-ジブromoアジピン酸ジエチルのモル比を 128 : 1 で、末端にアルケニル基を有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) の重合体〔7〕を得た。次に比較例 1 と同様にして、末端にシリル基を有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) の重合体〔8〕を得た。重合体〔8〕の数平均分子量は 21000、分子量分布 1.3 であり、

$^1\text{H-NMR}$ 分析より求めた重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の個数は2.0個であった。

(実施例3)

- 5 窒素雰囲気下にて、実施例1で得られた重合体〔2〕100部にDIDP（ジイソデシルフタレート：協和醗酵製）50部、ビニルトリメトキシシラン1.5部、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン2部を充分に手混ぜした後、更に、4価Sn触媒（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）1部を混合し、1液配合物を調整した。

10

(実施例4)

実施例1で用いた重合体〔2〕の代わりに実施例2で得られた重合体〔4〕を用いた以外は実施例3と同様にして1液配合物を調整した。

15 (比較例3)

実施例1で用いた重合体〔2〕の代わりに比較例1で得られた重合体〔6〕を用いた以外は実施例3と同様にして1液配合物を調整した。

(評価1)

- 20 実施例3および4と比較例3で作製したそれぞれの1液配合物を、50℃にて4週間貯蔵したものと、貯蔵する前のものにつき、それぞれ室温にて硬化させ、皮張時間を比較評価した。なお、本発明における皮張時間は、硬化触媒と混合した組成物がゴム弾性を発現し金属スパーテルに着かなくなるまでの時間で評価した。
- 25 結果を表1に示した。

表 1

	重合体	皮張時間 (分)	
		初期(貯蔵前)	5 0℃ 4 週間貯蔵後
実施例 3	[ 2 ]	4 0	5 0
実施例 4	[ 4 ]	6 0	1 1 0
比較例 3	[ 6 ]	4 0	2 3 0

比較例 3 では硬化時間が貯蔵後にかなり遅延するのに対し、実施例 3 および 4 では遅延が抑制されている。

#### 10 (実施例 5)

実施例 1 で得られた重合体 [ 2 ] 1 0 0 部に 4 価 S n 触媒 ( # 9 1 8 ジブチル錫ジアセチルアセトナート ) 1 部を混合し充分に手混ぜした後、約 2 m m 厚のシート状硬化物を調整した。この硬化物を室温にて 2 日静置し、その後 5 0℃にて 3 日硬化養生させた。

15

#### (比較例 4)

実施例 3 で用いた重合体 [ 2 ] の代わりに比較例 2 で得られた重合体 [ 8 ] を用いた以外は実施例 3 と同様にしてシート状硬化物を作製した。

#### 20 (評価 2)

硬化養生後の硬化物から 2 ( 1 / 3 ) 号形ダンベル型試験片を打抜き、引張物性 ( 島津製オートグラフ使用、測定温度 : 2 3℃、引張速度 : 2 0 0 m m / s e c ) を評価した。

結果を表 2 に示した。

25

表 2

	重合体	引張物性	
		破断時強度(MPa)	破断時伸び(%)
実施例 5	[2]	0.46	150
比較例 4	[8]	0.33	150

5

実施例 5 の硬化物は、比較例 4 の硬化物と比較して、伸びは等しく、強度は高くなった。

#### 10 (実施例 6)

実施例 1 で得られた重合体 [1] に多価ハイドロジェンシリコン化合物、および、0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体 ( $8.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  キシレン溶液) をよく混合した。多価ハイドロジェンシリコン化合物として、 $\alpha$ -メチルスチレンで一部変性したメチルハイドロジェンシロキサン ( $\text{S-H}$  価  $7.69 \text{ mmol/g}$ ) を用いた。多価ハイドロジェンシリコン化合物の使用量は、重合体のアルケニル基とハイドロジェンシリコン化合物の  $\text{S-H}$  基がモル比で  $1/1.2 \sim 1/1.5$  となる量とした。また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、所定量添加した。

20 このようにして得られた組成物を減圧下に脱気し、型枠に流し込んで加熱硬化させ、 $180^\circ\text{C}$  に加熱し、ゴム状の硬化物を得た。

#### (比較例 5)

25 実施例 6 で用いた重合体 [1] の代わりに比較例 2 で得られた重合体 [7] を用いた以外は実施例 6 と同様にしてシート状硬化物を作製した。

## (評価3)

評価2と同様に、実施例6および比較例5で得られた硬化物の機械物性を測定した。実施例6の硬化物の方が高強度であった。

5 (比較例6) 架橋性シリル基を少なくとも1個末端に有するビニル系重合体の合成

250 L耐圧反応器に臭化銅(I) 1.09 kg (7.61 mol)、アセトニトリル 11.4 kgを仕込み、窒素気流下65℃で15分間加熱攪拌した。これに2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル 2.28 kg (6.34 mol)、アクリル酸ブチル 26.0 kg (203 mol)を加え、さらに  
10 65℃で26分間加熱攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン(以後トリアミンと称す) 22.0 g (0.127 mol)を加えて反応を開始し、80℃で加熱攪拌を続けた。さらにトリアミンを109.8 g (0.634 mol)を3回にわけて追加した。反応開始30分後から断続的にア  
15 クリル酸ブチル 104.0 kg (811 mol)を120分かけて滴下した。またこの間にトリアミン 87.8 g (0.507 mol)を追加した。反応開始から314分後、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去した。減圧開始から150分後、アセトニトリル 34.3 kg、1,7-オクタジエン 14.0 kg (187 mol)およびトリアミン 439 g (2.53 mol)を添  
20 加し、引き続き80℃で加熱攪拌を続けた。オクタジエン添加から8時間後、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去してアルケニル末端重合体[9]を得た。得られた重合体[9]の数平均分子量は26000、分子量分布1.3であり、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の個数は2.1個であった。

25 重合体[9] 100部に対して100部のメチルシクロヘキサンを加えて100℃で3時間加熱した。不溶分を濾別した後、180℃で8時間加熱した。100℃減圧下で揮発分を除去した後、メチルシクロヘキサン 100部、

キョーワード 500SH（協和化学製）2部、キョーワード 700SL（協和化学製）2部を加え、150℃で4時間攪拌した。固形分を濾別した後、減圧下130℃で揮発分を除去した。

次に、上記重合体に対し、白金触媒、ジメトキシメチルシラン、オルトギ  
5 酸メチルを添加した。ただし白金触媒の使用量は10ppm、ジメトキシメチルシラン、オルトギ酸メチルの使用量は重合体のアルケニル基に対してそれぞれ2モル当量、1モル当量とした。100℃30分攪拌した後、揮発分を減圧留去して、末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）の重合体〔10〕を得た。重合体〔10〕の数平均分子量は27000、分  
10 子量分布は1.4であり、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子当たり導入された平均のシリル基の個数は1.7個であった。

#### （実施例7～12）

窒素雰囲気下にて、比較例6で得られた重合体〔10〕100部に、各種  
15 メチルエステル化合物を規定部数（表3参照）、ビニルトリメトキシシラン1.5部、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン2部を十分に手混ぜした後、更に、4価Sn触媒（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）1部を混合し、1液配合物を調整した。

#### 20 （比較例7）

実施例7で用いたメチルエステル化合物の代わりにDIDP（ジイソデシルフタレート：協和醗酵製）50部を用いた以外は実施例7と同様にして1液配合物を調整した。

#### 25 （評価4）

実施例7～12と比較例7で作製したそれぞれの1液配合物を、50℃にて2週間ならびに4週間貯蔵したものと、貯蔵する前のものにつき、それぞれ



室温にて硬化させ、皮張時間を比較評価した。なお、本発明における皮張時間は、硬化触媒と混合した組成物がゴム弾性を発現し金属スパーテルに着かなくなるまでの時間で評価した。

結果を表3に示した。

5

表3

	メチルエステル化合物	添加部数 (部)	皮張時間 (分)		
			貯蔵前	貯蔵後 (50℃)	
			初期	2週間	4週間
実施例7	アジピン酸メチル	50	40	40	40
実施例8	アジピン酸メチル	10	30	30	
実施例9	アジピン酸メチル	5	30	40	
実施例10	オレイン酸メチル	10	30	60	
実施例11	ステアリン酸メチル	10	30	60	
実施例12	セパシン酸メチル	10	30	40	
比較例7	DIDP	50	40	100	230

10

- 15 比較例7の場合には、貯蔵期間が長くなるにつれ、硬化時間（皮張時間）はどんどん長くなって行った。それに対し、実施例7～12では硬化遅延が抑制されている。また、添加されたメチルエステル基のモル数が多い方が硬化遅延の抑制効果が大きい傾向が見られる。

20 (比較例8)

末端に架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）合成

- 25 2Lフラスコに臭化第一銅8.39g（58.5mmol）、アセトニトリル112mLを仕込み、窒素気流下70℃で30分間加熱攪拌した。これに2,5-ジブプロモアジピン酸ジエチル17.6g（48.8mmol）、アクリル酸ブチル224mL（1.56mol）を加え、さらに70℃で45分間加熱攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン（以後トリアミンと称す）0.41mL（1.95mmol）を加えて反応を開始した

。引き続き70℃で加熱撹拌を続け、反応開始後80分から断続的にアクリル酸ブチル895 mL (6.24 mol) を160分かけて滴下した。またこの間にトリアミン1.84 mL (8.81 mmol) を追加した。反応開始から375分後1, 7-オクタジエン288 mL (1.95 mol)、トリアミン4.1 mL (19.5 mmol) 添加し、引き続き70℃で加熱撹拌を続け、反応開始から615分後加熱を停止した。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液を減圧加熱することで重合体[11]を得た。得られた重合体[11]の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で24100、分子量分布1.27であり、また<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は2.6個であった。

窒素雰囲気下、2 Lフラスコに上記で得た重合体、酢酸カリウム11.9 g (0.121 mol)、DMAc 900 mLを仕込み、100℃で11時間加熱撹拌した。反応溶液を減圧加熱してDMAcを除去し、トルエンを加えてろ過した。ろ液に吸着剤(200 g、協和化学製、キョーワード700 PEL)を加えて窒素気流下100℃で3時間加熱撹拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体[12]を得た。

1 L耐圧反応容器に重合体[12] (648 g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(25.5 mL、0.207 mol)、オルトギ酸メチル(7.54 mL、0.0689 mol)、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で $3 \times 10^{-3}$ 当量とした。混合物を100℃で2時間加熱撹拌した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体(重合体[13])を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により29600、分子量分布は1.9であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基

の数を $^1\text{H}$ -NMR分析により求めたところ、1.9個であった。

(実施例13)

架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル

5) 共重合体の合成

CuBr 3.67 g (25.6 mmol)、アセトニトリル 46 mL、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル 9.59 g (26.6 mmol)、アクリル酸ブチル 425 mL (2.96 mol)、アクリル酸メチル 41 mL (0.44 mol)、トリアミン 2.58 mL (12.78 mmol)、アセトニトリル 140 mL、1,7-オクタジエン 53 mL (0.43 mol) を用いた以外は比較例8と同様にして、アルケニル基末端ビニル系共重合体 [14] を得た。

この共重合体 [14] (350 g) と、ジメトキシメチルヒドロシラン (13.25 mL、107.4 mmol)、オルトギ酸ジメチル (3.92 mL、35.8 mmol)、および白金触媒を用いて、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル) 共重合体 [15] を得た。得られた共重合体の数平均分子量は約20000、分子量分布は1.2であった。共重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を $^1\text{H}$ -NMR分析により求めたところ、約2.0個であった。

20

(実施例14)

架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル/アクリル酸ステアリル) 共重合体の合成

CuBr 3.40 g (23.7 mmol)、アセトニトリル 47 mL、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル 7.80 g (21.7 mmol)、アクリル酸ブチル 336 mL (2.34 mol)、アクリル酸メチル 59 mL (0.63 mol)、アクリル酸ステアリル 77 mL (0.19 mol) トリ

アミン 2.475 mL (11.86 mmol)、アセトニトリル 141 mL、1,7-オクタジエン 58 mL (0.40 mmol)、を用いた以外は比較例 8 と同様にして、アルケニル基末端ビニル系共重合体 [16] を得た。

この共重合体 [16] (260 g) と、ジメトキシメチルヒドロシラン (8.46 mL、68.6 mmol)、オルトギ酸ジメチル (2.50 mL、22.9 mmol)、および白金触媒を用いて、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル) 共重合体 [17] を得た。得られた共重合体の数平均分子量は約 23000、分子量分布は 1.3 であった。共重合体 1 分子あたりに導入された平均のシリル基の数を  $^1\text{H}$  NMR 分析により求めたところ、約 1.7 個であった。

#### (合成例 1)

#### アクリル系可塑剤の合成 (アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル共重合体)

105℃に加熱したトルエン 50 g 中に、メチルアクリレート 22.4 g (0.26 mmol)、ブチルアクリレート 77.6 g (0.61 mmol)、n-ドデシルメルカプタン 10 g (0.05 mmol)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 2.7 g、トルエン 20 g を溶かした溶液を 5 時間かけて滴下し、その後、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 0.3 g をトルエン 10 g に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに、2 時間「後重合」を行なってビニル系共重合体 [18] を得た。

得られた溶液をエバポレーターを用いてトルエンを減圧留去して、アクリル系共重合体を得た。得られた共重合体の数平均分子量は 2174、分子量分布は 2.7 粘度はであった。

#### (実施例 15)

比較例 8 で得られた重合体 [1 3] 1 0 0 重量部に対して、可塑剤として  
D I D P (ジイソデシルフタレート) 6 0 重量部、膠質炭酸カルシウム (白石工業 (株) 製、商品名 : C C R) 1 5 0 重量部、重質炭酸カルシウム (丸尾カルシウム (株) 商品名 ; ナノックス 2 5 A) 2 0 重量部、酸化チ  
5 タン (石原産業 (株) 製、商品名 : R - 8 2 0) 1 0 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成 (株) 製、商品名 : D - 6 5 0 0) 2 重量部、ベンゾトリ  
アゾール系紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名 : チヌビン 2 1 3) 1 重量部、ヒンダードアミン系光安定剤 (三共 (株) 製、商品名 : サノール L S 7 6 5) 1 重量部を計量、混合して充分  
10 混練りした後、小型 3 本ペイントロールに 3 回通した。この後、1 2 0 °C で 2 時間減圧脱水を実施、5 0 °C 以下に冷却後、カルボンジメチルエステル (大八化学 (株) 商品名 D M A (ジメチルアジペート)) 5 重量部、ビニルトリメトキシシラン 2 重量部、アミノシラン化合物 (日本ユニカー (株) 製、商品名 : A - 1 1 2 0) 2 重量部、硬化促進剤 (日東化成 (株) 製、商品名 : U - 2 2 0) 2 重量部を加えて混練し硬化性組成物を得た。  
15 上記硬化性組成物を 2 3 °C × 5 5 % R . H . での表面硬化時間を測定すると共に、上記硬化性組成物から、J I S A 5 7 5 8 に規定された厚さ 3 mm のシート状硬化サンプルを作製し、引張試験用ダンベル (J I S A 型) を作製した。

20

(実施例 1 6)

D M A (ジメチルアジペート) を 1 0 重量部配合した他は、実施例 1 5 と同様の方法で試験を実施した。

25 (実施例 1 7)

D M A の代わりに D M S e (ジメチルセバケート) を 1 0 重量部配合した他は、実施例 1 5 と同様の方法で試験を実施した。

## (実施例 18)

実施例 15 中の可塑剤として D I D P の代わりにアルフォン UP 1020  
(東亜合成(株)製) 80 重量部配合し、DMA を 20 重量部配合した他  
5 は、実施例 15 と同様の方法で試験した。

## (実施例 19)

実施例 13 で得られた共重合体 [15] 100 重量部に対して、可塑剤として D I D P (ジイソデシルフタレート) 80 重量部、膠質炭酸カルシウム (白石工業(株)製、商品名: CCR) 150 重量部、重質炭酸カルシウム (丸尾カルシウム(株)商品名: ナノックス 25A) 20 重量部、酸化チタン (石原産業(株)製、商品名: R-820) 10 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成(株)製、商品名: D-6500) 2 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名: チヌビン 213) 1 重量部、ヒンダードアミン系光安定剤 (三共(株)製、商品名: サノール LS765) 1 重量部を計量、混合して充分混練りした後、小型 3 本ペイントロールに 3 回通した。この後、120℃で 2 時間減圧脱水を実施、50℃以下に冷却後、ビニルトリメトキシシラン 2 重量部、アミノシラン化合物 (日本ユニカー(株)製、商品名: A-1120) 2 重量部、硬化促進剤 (日東化成(株)製、商品名: U-220) 2 重量部を加えて混練し硬化性組成物を得た。上記硬化性組成物を 23℃×55% R. H. での表面硬化時間を測定すると共に、上記硬化性組成物から、J I S A 5758 に規定された厚さ 3 mm のシート状硬化サンプルを作製し、引張試験用ダンベル (J I S A 型) を作製した。

25

## (実施例 20)

実施例 14 で得られた共重合体 [17] 100 重量部に対して、可塑剤

として数平均分子量12000のPPG（バイエル（株）製）ACCLA  
IM12200）80重量部、膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、  
商品名：CCR）150重量部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（  
株）商品名；ナノックス25A）20重量部、酸化チタン（石原産業（株）  
5）製、商品名：R-820）10重量部、チクソ性付与剤（楠本化成（株）  
製、商品名：D-6500）2重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸  
収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名：チヌピン2  
13）1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤（三共（株）製、商品名：  
サノールLS765）1重量部を計量、混合して充分混練りした後、小型  
10 3本ペイントロールに3回通した。この後、120℃で2時間減圧脱水を  
実施、50℃以下に冷却後、ビニルトリメトキシシラン2重量部、アミノ  
シラン化合物（日本ユニカー（株）製、商品名：A-1120）2重量部  
、硬化促進剤（日東化成（株）製、商品名：U-220）2重量部を加え  
て混練し硬化性組成物を得た。上記硬化性組成物を23℃×55％RH  
15 .での表面硬化時間を測定すると共に、上記硬化性組成物から、JIS A  
5758に規定された厚さ3mmのシート状硬化サンプルを作製し、引張  
試験用ダンベル（JIS A型）を作製した。

#### （実施例21）

20 比較例8で得られた重合体[13]100重量部に対して、可塑剤とし  
て合成例1で得られたポリマー80重量部、膠質炭酸カルシウム（白石工  
業（株）製、商品名：CCR）150重量部、重質炭酸カルシウム（丸尾  
カルシウム（株）商品名；ナノックス25A）20重量部、酸化チタン（  
石原産業（株）製、商品名：R-820）10重量部、チクソ性付与剤（  
25 楠本化成（株）製、商品名：D-6500）2重量部、ベンゾトリアゾール  
系紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名  
：チヌピン213）1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤（三共（株）

製、商品名：サノールL S 7 6 5) 1 重量部を計量、混合して充分混練りした後、小型 3 本ペイントロールに 3 回通した。この後、120℃で 2 時間減圧脱水を実施、50℃以下に冷却後、ビニルトリメトキシシラン 2 重量部、アミノシラン化合物（日本ユニカー（株）製、商品名：A-1120）2 重量部、硬化促進剤（日東化成（株）製、商品名：U-220）2 重量部を加えて混練し硬化性組成物を得た。上記硬化性組成物を 23℃×55% R. H. での表面硬化時間を測定すると共に、上記硬化性組成物から、J I S A 5 7 5 8 に規定された厚さ 3 mm のシート状硬化サンプルを作製し、引張試験用ダンベル（J I S A 型）を作製した。

10

（合成例 2）

105℃に加熱したトルエン 50 g 中に、メチルメタクリレート 14.5 g (0.14 mol)、ブチルアクリレート 68.5 g (0.53 mol)、ステアリルメタクリレート 15 g (0.08 mol)、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン 2 g (8.6 mmol)、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.5 g、トルエン 20 g を溶かした溶液を 5 時間かけて滴下し、その後 1 時間「後重合」を行なってビニル系共重合体 [19] を得た。

20 （比較例 9）

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量 20,000 の直鎖状ポリプロピレンオキシド 500 g、ヘキサン 10 g を加えて 90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒 20  $\mu$ l（白金換算で 5 重量%のイソプロパノール溶液）を加え、攪拌しながら DMS（ジメトキシメチルシラン）4.6 g をゆっくりと滴下した。その混合溶液を 90℃で 2 時間反応



させた後、未反応のDMSを減圧下留去してシリル化ポリマーを得た。このポリマーと比較例8で得られた共重合体[13]を固形分重量比70/30でブレンドした後、溶剤を留去して無溶剤ポリマー[20]を得た。ブレンド比を75/25にした時のポリマー粘度は49.8 Pa・sであり、  
5 70/30でブレンドすると60.7 Pa・s、65/35でブレンドすると86.2 Pa・sであった（BM型粘度計、ローターNo. 4使用、23℃）。

（比較例10）

10 複合金属シアン化物錯体触媒（亜鉛ヘキサシアノコバルテート）を用いてプロピレンオキシドを重合して得られたオキシプロピレン重合体を用い、特開平5-117521号公報の合成例1の方法に準じて、数平均分子量11,000、Mw/Mnが1.9の反応性ケイ素基末端オキシプロピレン重合体[21]を合成した。また、全末端に対する反応性ケイ素基の導  
15 入率は65%であった。

ポリマー[21]と比較例8で得られた共重合体[13]を、固形分重量比70/30でブレンドした後、溶剤を留去してポリマー[22]を得た。

20 （実施例22）

比較例9で得られたポリマー[20]100重量部に対して、可塑剤として数平均分子量3,000のPPG（ポリプロピレングリコール）55重量部、炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名：CCR）120重量部、酸化チタン（石原産業（株）製、商品名：R-820）20重量部、  
25 チクソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名：D-6500）2重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名：チヌピン327）1重量部、ヒンダードアミン系光

安定剤（三共（株）製、商品名：サノールLS770）1重量部を計量、混合して充分混練りした後、小型3本ペイントロールに3回通した。この後、アジピン酸ジメチル（DMA）10重量部、ビニルトリメトキシシラン2重量部、アミノシラン化合物（日本ユニカー（株）製、商品名：A-1120）3重量部、硬化促進剤（日東化成（株）製、商品名：U-220）2重量部を加えて混練し硬化性組成物を得た。上記硬化性組成物を23℃×55%R.H.での表面硬化時間を測定すると共に、上記硬化性組成物から、JIS A 5758に規定された厚さ3mmのシート状硬化サンプルを作製し、引張試験用ダンベル（JIS A型）を作製した。

10

（実施例23）

比較例9のポリマーの代わりに、比較例10のポリマーを、可塑剤として分子量3000PPGの代わりに、DIDPを使用した以外は、実施例22と同様の方法で配合物の作成および評価を実施した。

15

（比較例11）

DMAを配合しない以外は、実施例15と同様の方法で試験した。

（比較例12）

20 実施例22におけるDMAを添加しない以外は実施例22と同様の方法で試験を実施した。

（比較例13）

25 実施例23におけるDMAを添加しない以外は実施例23と同様の方法で試験を実施した。

実施例15～23及び比較例11～13の結果を、表4、表5および表

6 に示す。

表中の測定項目については以下の通り。

#### 表面硬化時間

初期：1 液作成後、7 日後に測定。

5 貯蔵後：5 0℃×4 週間貯蔵後測定。

#### 硬化遅延倍率

貯蔵後の表面硬化時間／初期の表面硬化時間

#### 残留タック

△：指触でタックが感じられる。

10 ○：タックが殆ど感じられない。

◎：タック感が全くない。

表 4

試験項目		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
15 表面硬化時間 (分)	初期	5 5	5 5	5 0	1 2 0	5 5
	貯蔵後	1 0 5	5 0	1 1 0	1 2 0	1 0 5
硬化遅延倍率		1. 9 1	0. 9 1	2. 2 0	1. 0 0	1. 9 1
残留タック	3 日目	△～○	○	△～○	△	△
	7 日目	○～◎	◎	○～◎	○	○
M 1 0 0 (M P a)		0. 4 1	0. 4 2	0. 3 5	0. 3 1	0. 5 3
T B (M P a)		0. 9 1	0. 9 5	0. 8 3	0. 7 4	1. 0 0
20 E b (%)		3 8 3	3 5 9	3 7 8	3 9 0	3 0 4

表 5

試験項目		実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
表面硬化時間 (分)	初期	65	80	40	70
	貯蔵後	80	160	40	60
硬化遅延倍率		1.23	2.00	1.00	0.86
残留タック	3日目	△	△	○～◎	○～◎
	7日目	○	○	◎	◎
M100 (MPa)		0.37	0.30	0.22	0.29
TB (MPa)		1.05	0.79	1.21	1.03
Eb (%)		380	370	786	700

表 6

試験項目		比較例 11	比較例 12	比較例 13
表面硬化時間 (分)	初期	60	45	70
	貯蔵後	360	90	154
硬化遅延倍率		6.00	2.00	2.20
残留タック	3日目	△	○～◎	○～◎
	7日目	○	○～◎	○～◎
M100 (MPa)		0.31	0.27	0.25
TB (MPa)		0.77	1.20	1.00
Eb (%)		410	748	710

## 20 (合成例 3)

105℃に加熱したトルエン50g中に、メチルメタクリレート14.5g、ブチルアクリレート68.5g、ステアリルメタクリレート15g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン2g、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.5g、トルエン20gを溶かした溶液を5時間かけて滴下し、その後1時間「後重合」を行なってビニル系共重合体を得た。

## (合成例 4)

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量 20,000 の直鎖状ポリプロピレンオキシド 500 g、ヘキサン 10 g を加えて 90℃ で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒 20  $\mu$  l (白金換算で 5 重量% のイソプロパノール溶液) を加え、攪拌しながら DMS (ジメトキシメチルシラン) 4.6 g をゆっくりと滴下した。その混合溶液を 90℃ で 2 時間反応させた後、未反応の DMS を減圧下留去してシリル化ポリマーを得た。このポリマーと合成例 3 で得られた共重合体を固形分重量比 70/30 でブレンドした後、溶剤を留去して無溶剤ポリマー (A) を得た。ブレンド比を 75/25 にした時のポリマー粘度は 49.8 Pa $\cdot$ s であり、70/30 でブレンドすると 60.7 Pa $\cdot$ s、65/35 でブレンドすると 86.2 Pa $\cdot$ s であった (BM 型粘度計、ローター No. 4 使用、23℃)。

15

## (実施例 24)

合成例 4 で得られたポリマー 100 重量部に対して、可塑剤として数平均分子量 3,000 の PPG (ポリプロピレングリコール) 55 重量部、炭酸カルシウム (白石工業 (株) 製、商品名: CCR) 120 重量部、酸化チタン (石原産業 (株) 製、商品名: R-820) 20 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成 (株) 製、商品名: D-6500) 2 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名: チヌビン 327) 1 重量部、ヒンダードアミン系光安定剤 (三共 (株) 製、商品名: サノール LS770) 1 重量部を計量、混合して充分混練りした後、小型 3 本ペイントロールに 3 回通した。この後、アジピン酸ジメチル 10 重量部、ビニルトリメトキシシラン 2 重量部、アミノシラン化合物 (日本ユニカー (株) 製、商品名: A-1120) 3 重量部

25

、硬化促進剤（日東化成（株）製、商品名：U-220）2重量部を加えて混練し硬化性組成物を得た。上記硬化性組成物を23℃×55%RHでの表面硬化時間を測定すると共に、上記硬化性組成物から、JIS A 5758に規定された厚さ3mmのシート状硬化サンプルを作製し、引張試験用ダンベル（JIS A型）を作製した。

（実施例25）

実施例24におけるアジピン酸ジメチルの代わりに、セバシン酸ジメチル10重量部を配合する以外は、実施例24と同様の方法で試験を実施した。

（比較例14）

実施例24におけるアジピン酸ジメチルを添加しない以外は実施例24と同様の方法で試験を実施した。

15

実施例24、25、比較例14の各引張試験用ダンベルを用いてオートグラフ（島津製作所製、AG500C型）により引張特性を測定した結果を表7に示す。表中、M100は100%伸張時モジュラス、Tbは破断強度、Ebは破断時伸びを示す。

20 表中の、引張試験以外の測定項目については以下の通り。

表面硬化時間

初期：1液作成後、7日後に測定。

貯蔵後：50℃×4週間貯蔵後測定。

硬化遅延倍率

25 貯蔵後の表面硬化時間／初期の表面硬化時間

残留タック

△：指触でタックが感じられる。

○：タックが殆ど感じられない。

◎：タック感が全くない。

表 7

5	試験項目		実施例 24	実施例25	比較例14
	表面硬化時間 (分)	初期	4 0	4 0	4 5
		貯蔵後	4 0	4 0	9 0
	硬化遅延倍率		1. 0 0	1. 0 0	2. 0 0
	残留タック	3 日目	○～◎	○～◎	○～◎
		7 日目	◎	◎	○～◎
	M100 (MPa)		0. 2 3	0. 2 2	2. 7
	TB (MPa)		1. 2 3	1. 2 1	1. 2 0
10	Eb (%)		8 1 3	7 8 6	7 4 8

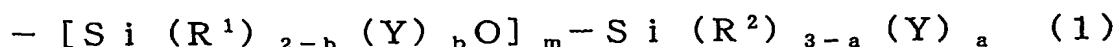
## 産業上の利用可能性

15 本発明の第一、第二、第三、第四および第七によれば、重合体中に含まれるメチルエステル基により、貯蔵安定性が改善された硬化性組成物が得られる。また、この硬化性組成物は、その貯蔵安定性が改善された性質を活かし、シーリング材等に好適に使用できる。適切な組成比でメチルエステル基を有する重合体は、その硬化物の機械物性が改善される。

20 また、本発明の第五、第六および第七によれば、メチルエステル基を有する化合物を添加することにより、貯蔵安定性が改善された、架橋性シリル基を有するビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物が得られる。

## 請求の範囲

1. (I) 一般式 (1) で示される架橋性シリル基を少なくとも 1 個末端に有し、メチルエステル基を含有するモノマーを必須な構成単位とするビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物。



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または  $(R')_3SiO-$  ( $R'$  は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $R'$  は同一であってよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$  または  $R^2$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってよく、異なってもよい。Y は水酸基または加水分解性基を示し、Y が 2 個以上存在するときそれらは同一であってよく、異なってもよい。a は 0, 1, 2, または 3 を、また、b は 0, 1, または 2 を示す。m は 0～19 の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$  であることを満足するものとする。}

2. 成分 (I) のビニル系重合体が (メタ) アクリル系重合体である請求の範囲第 1 項に記載の硬化性組成物。

3. 成分 (I) のビニル系重合体を構成するメチルエステル基を含有するモノマーが、メチルアクリレートである請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の硬化性組成物。

4. 成分 (I) のビニル系重合体を構成するメチルエステル基を含有するモノマーが、メチルメタクリレートである請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の硬化性組成物。

5. 成分 (I) のビニル系重合体が 23℃ で液状であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。



6. 成分（I）のビニル系重合体が、リビングラジカル重合により合成されたことを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

7. 成分（I）のビニル系重合体が、原子移動ラジカル重合により合成されたことを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

8. 成分（I）のビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が1.8未満であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

9. 一液硬化性組成物であることを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

10. 必須成分として、（II）縮合硬化触媒を含有する請求の範囲第1項～第9項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

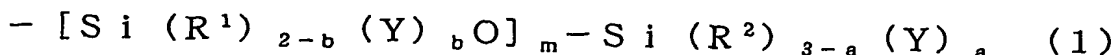
11. 成分（II）の縮合硬化触媒が錫系硬化触媒である請求の範囲第10項記載の硬化性組成物。

12. 必須成分として、（III）アミン化合物を含有する請求の範囲第1項～第11項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

13. 成分（III）のアミン化合物のアミノ基が一級アミンである請求の範囲第12項記載の硬化性組成物。

14. アミン化合物がシランカップリング剤である請求の範囲第12項または第13項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

15. 一般式（1）で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第14項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$  ( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってよく、異なっていてよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$ または $R^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってよく、異なっていてよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってよく、異なっていてよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。

10 } する。}

16. 請求の範囲第1項～第15項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いたシーリング材。

17. 請求の範囲第1項～第15項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた液状ガセット。

15 18. 請求の範囲第1項～第15項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤。

19. 少なくとも1個の架橋性官能基を末端に有し、主鎖がビニル系重合体であり、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で2～80%のモノマーがアクリル酸メチルであることを特徴とする重合体。

20 20. 主鎖を構成するモノマーの内、重量比で5～50%のモノマーがアクリル酸メチルである請求の範囲第19項記載の重合体。

21. 主鎖を構成するモノマーの内、重量比で5～20%のモノマーがアクリル酸メチルである請求の範囲第20項記載の重合体。

22. 少なくとも1個の架橋性官能基を末端に有し、主鎖がビニル系重合体であり、主鎖を構成するモノマーの内、重量比で2～50%のモノマーがメタクリル酸メチルであることを特徴とする重合体。

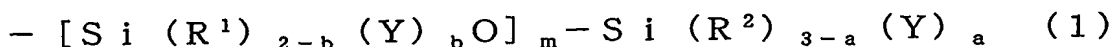
23. 主鎖を構成するモノマーの内、重量比で2～20%のモノマーがメタクリル酸メチルである請求の範囲第22項記載の重合体。

24. 主鎖のビニル系重合体が（メタ）アクリル系重合体である請求の範囲第19項～第23項のいずれか一項に記載の重合体。

5 25. 主鎖が、リビングラジカル重合により合成されたことを特徴とする請求の範囲第19項～第24項のいずれか一項に記載の重合体。

26. 主鎖が、原子移動ラジカル重合により合成されたことを特徴とする請求の範囲第19項～第24項のいずれか一項に記載の重合体。

10 27. 架橋性官能基が一般式（1）で示される架橋性シリル基であることを特徴とする請求の範囲第19項～第26項のいずれか一項に記載のビニル系重合体。



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO$   
 15  $- (R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であっててもよく、異なっていててもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$ または $R^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であっててもよく、異なっていててもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であっててもよく、異なっていててもよい。 $a$ は  
 20 0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

28. 架橋性官能基がアルケニル基である請求の範囲第19項～第26項のいずれか一項に記載のビニル系重合体。

25 29. 架橋性官能基が（メタ）アクリロイル基である請求の範囲第19項～第26項のいずれか一項に記載のビニル系重合体。

30. 架橋性官能基が水酸基である請求の範囲第19項～第26項のいずれか一項に記載のビニル系重合体。

31. 請求の範囲第19項～第30項のいずれか一項に記載の重合体を必須成分とする硬化性組成物。

5 32. 以下の2成分：

(I) 一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体

(II) メチルエステル基を有する(I)以外の化合物  
を必須成分とする貯蔵安定性が改善された硬化性組成物。

10 
$$- [Si(R^1)_{2-b}(Y)_bO]_m - Si(R^2)_{3-a}(Y)_a \quad (1)$$

{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$  ( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$ または $R^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってよく、異なってもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってよく、異なってもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

20

33. ビニル系重合体が、アクリル系重合体である請求の範囲第32項に記載の硬化性組成物。

34. ビニル系重合体が、アクリル酸エステル系重合体である請求の範囲第33項に記載の硬化性組成物。

25 35. 成分(I)のビニル系重合体が、リビングラジカル重合により合成されたことを特徴とする請求の範囲第32項～第34項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

36. 成分(I)のビニル系重合体が、原子移動ラジカル重合により合成されたことを特徴とする請求の範囲第32項～第35項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

5 37. 成分(I)のビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が1.8未満である請求の範囲第32項～第36項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

38. 一液硬化性組成物であることを特徴とする請求の範囲第32項～第37項のいずれか一項に記載の硬化性組成物

10 39. (II)メチルエステル基を有する(I)以外の化合物が重合体でないものであることを特徴とする請求の範囲第32項～第38項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

40. (II)メチルエステル基を有する(I)以外の化合物において、メチルエステル基の $\alpha$ 位の炭素原子が一級あるいは二級である請求の範囲第32項～第39項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

15 41. (II)メチルエステル基を有する(I)以外の化合物が次の群から選ばれるものである請求の範囲第32項～第38項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

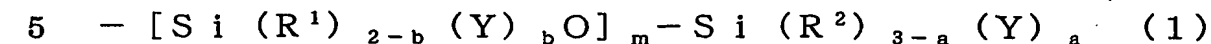
20 マロン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチル、カプリル酸メチル、カプリン酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、リシノール酸メチル、ヤシ脂肪酸メチル

25 42. (II)メチルエステル基を有する(I)以外の化合物が、メチルエステル基を有するモノマーを構成単位として含む重合体であることを特徴とする請求の範囲第32項～第38項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

43. メチルエステル基を有するモノマーが、アクリル酸メチルである請求の範囲第42項記載の硬化性組成物。

44. メチルエステル基を有する化合物がメチルエステル基を有するモノマーを構成成分として含む共重合体であり、メチルエステル基を有するモノマー以外のモノマーが有するエステル基の内、そのエステル基のアルコキシ基が一級かつ炭素数5以上であるエステル基が、メチルエステル基に対して
- 5 モル比で80%以下であることを特徴とする請求の範囲第42項または第43項に記載の硬化性組成物。
45. メチルエステル基を有する化合物がメチルエステル基を有するモノマーを構成成分として含む共重合体であり、メチルエステル基を有するモノマー以外のモノマーが有するエステル基の内、そのエステル基のアルコキシ
- 10 基が一級かつ炭素数2～4であるエステル基が、メチルエステル基に対してモル比で400%以下であることを特徴とする請求の範囲第42項または第43項に記載の硬化性組成物。
46. 必須成分として、(III)縮合硬化触媒を含有することを特徴とする請求の範囲第32項～第45項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- 15 47. 成分(III)の縮合硬化触媒が錫系硬化触媒である請求の範囲第46項に記載の硬化性組成物。
48. 必須成分として、(V)アミン化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第42項～第47項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
49. 成分(V)のアミン化合物のアミノ基が一級アミンである請求の
- 20 範囲第48項に記載の硬化性組成物。
50. アミン化合物がシランカップリング剤である請求の範囲第48項または第49項に記載の硬化性組成物。

5 1. 一般式 (1) で示される架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するポリエーテル系重合体を含有することを特徴とする請求の範囲第 3 2 項～第 5 0 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または  $(R')_3SiO-$  ( $R'$  は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $R'$  は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基  
10 を示し、 $R^1$  または  $R^2$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$  が 2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は 0, 1, 2, または 3 を、また、 $b$  は 0, 1, または 2 を示す。 $m$  は 0～19 の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$  であることを満足するものとする。  
15 る。}

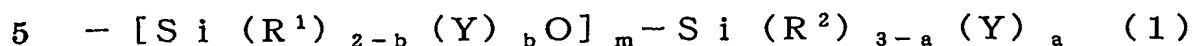
5 2. (I I) メチルエステル基を有する (I) 以外の化合物が、ジカルボン酸のジメチルエステルである請求の範囲第 3 2 項～第 5 1 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

5 3. 請求の範囲第 3 2 項～第 5 2 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いたシーリング材。  
20

5 4. 請求の範囲第 3 2 項～第 5 2 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた液状ガスケット。

5 5. 請求の範囲第 3 2 項～第 5 2 項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤。

56. メチルエステル基を有する化合物を含有することを特徴とする、  
(I) 一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物。



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')$ <sub>3</sub>SiO- ( $R'$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$ または $R^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとす

15  る。}

20

25



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000356

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L33/12, C08F220/14, C09K3/10, C09J157/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08F220/00-220/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-239178 A (KANEKA CORP.), 17 September, 1993 (17.09.93), Claims; Par. Nos. [0016] to [0019], [0048], [0062] to [0068], [0074] to [0088] (Family: none)	1-14, 19-27, 31-38, 40, 42-50, 52-56
X	JP 05-271607 A (KANEKA CORP.), 19 October, 1993 (19.10.93), Claims; Par. Nos. [0024], [0041], [0059], [0103], [0111], [0124] to [0138] (Family: none)	1-14, 19-27, 31-38, 40, 42-50, 52-56
X	JP 09-143329 A (Nisshin Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 June, 1997 (03.06.97), Claims; Par. Nos. [0019], [0022] to [0032] (Family: none)	1-13, 16-27, 31, 56

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 April, 2004 (09.04.04)

Date of mailing of the international search report  
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000356

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-120724 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims; Par. Nos. [0070], [0076] to [0099] (Family: none)	1-13, 16-27, 31, 56
X	EP 0976766 A1 (KANEKA CORP.), 02 February, 2000 (02.02.00), Claims; Par. Nos. [0128] to [0160] & JP 11-005815 A Claims; Par. Nos. [0028] to [0033], [0100] to [0111] & WO 98/47931 A1 & US 2002/0161133 A1	1-13, 16-31, 56
X	EP 1000979 A1 (KANEKA CORP.), 17 May, 2000 (17.05.00), Claims; Par. Nos. [0119] to [0190] & JP 11-130931 A Claims; Par. Nos. [0007], [0013] to [0017], [0046], [0059] to [0067]	1-14, 16-31, 56
X	JP 2002-275408 A (KANEKA CORP.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims; Par. Nos. [0014], [0041] to [0043], [0059] to [0062], [0073] to [0080] (Family: none)	1-14, 19-27, 31, 56

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08L 33/12, C08F 220/14, C09K 3/10  
C09J 157/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08L 1/00~101/16, C08F 220/00~220/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 05-239178 A (鐘淵化学工業株式会社) 199 3.09.17, 特許請求の範囲、【0016】~【0019】、 【0048】、【0062】~【0068】、【0074】~【0 088】 (ファミリーなし)	1-14, 19-27, 31-38, 40, 42-50, 52-56
X	JP 05-271607 A (鐘淵化学工業株式会社) 199 3.10.19, 特許請求の範囲、【0024】、【0041】、 【0059】、【0103】、【0111】、【0124】~【0 138】 (ファミリーなし)	1-14, 19-27, 31-38, 40, 42-50, 52-56

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.04.2004

国際調査報告の発送日

27.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3 2 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 09-143329 A (日信化学工業株式会社) 1997.06.03, 特許請求の範囲、【0019】、【0022】～【0032】 (ファミリーなし)	1-13, 16-27, 31, 56
X	JP 10-120724 A (旭化成工業株式会社) 1998.05.12, 特許請求の範囲、【0070】 【0076】～【0099】 (ファミリーなし)	1-13, 16-27, 31, 56
X	EP 0976766 A1 (KANEKA CORP) 2000.02.02, Claims、【0128】～【0160】 & JP 11-005815 A, 特許請求の範囲、【0028】～【0033】、【0100】～【0111】 & WO 98/47931 A1 & US 2002/0161133 A1	1-13, 16-31, 56
X	EP 1000979 A1 (KANEKA CORP) 2000.05.17, Claims、【0119】～【0190】 & JP 11-130931 A, 特許請求の範囲、【0007】、【0013】～【0017】、【0046】 【0059】～【0067】	1-14, 16-31, 56
X	JP 2002-275408 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.09.25, 特許請求の範囲、【0014】、【0041】～【0043】、【0059】～【0062】、【0073】～【0080】 (ファミリーなし)	1-14, 19-27, 31, 56